

## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über die Veränderungen des Aggregatzustandes in der Nähe des kritischen Temperaturpunkts von L. Cailletet und P. Hautefeuille (*Compt. rend.* 92, 840). Verfasser haben, um die Vorgänge bei der Verdichtung der Gase, namentlich der Kohlensäure, in der Nähe des absoluten Siedepunkts derselben besser beobachten zu können, eine färbende Flüssigkeit und zwar das blaue Galbanumöl, welches nur das verflüssigte Gas färbt, angewendet und gefunden, dass nicht, wie Andrews angiebt, der Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand allmählich, sondern plötzlich erfolgt, dass ferner die Nebelstreifen, die sich vor dem Erscheinen und dem Verschwinden der Flüssigkeit zeigen, schon aus verflüssigtem Gas bestehen und dass endlich auch bei einem Gemisch von Gas und Dampf (Luft und Kohlensäure) dieselben Erscheinungen wahrgenommen werden.

Pinner.

Untersuchungen über die Verflüssigung von Gasgemischen von L. Cailletet und P. Hautefeuille (*Compt. rend.* 92, 901). Um die Erscheinungen, welche Gemische von einem leicht condensirbaren Gase, wie Kohlensäure, mit den sogenannten permanenten Gasen bei hohem Druck zeigen, zu studiren, haben Verfasser eine Reihe von Vorversuchen mit einer Mischung von Kohlensäure und Cyan angestellt. Da jedoch beim Zusammenpressen von Kohlensäure mit einem permanenten Gase sich flüssige Schichten von zunehmender Dicke bilden, die von dem Gasrest bedeckt sind, und da in den zur Untersuchung verwendeten Capillarröhren die Diffusion durch diese Schichten sehr langsam erfolgt, so dass eine schnelle Lösung nicht erfolgen kann, haben die Verfasser ihre Versuche in der Weise angestellt, dass sie das Gasgemenge oberhalb des kritischen Temperaturpunkts zusammenpressten und dann die Röhre abkühlten. Dadurch ist es ihnen gelungen, Gemische von Kohlensäure mit beträchtlichen Mengen von Sauerstoff, Wasserstoff oder Stickstoff bei Temperaturen, die weit über dem absoluten Siedepunkt dieser Gase liegen, zu condensiren. Bei ihren Vorversuchen mit einem Gemenge von Kohlensäure und Cyan, die allein beschrieben werden, haben sie festgestellt, dass bei der Verflüssigung eine Volumenänderung (gegen die Summe der einzelnen Bestandtheile) eintritt, die innerhalb der Fehlergrenzen liegt, und dass man die Dichte und die Ausdehnung der flüssigen Kohlensäure als des schwerer condensirbaren Bestandtheils auch oberhalb ihres absoluten Siedepunkts bestimmen kann, die Dichte des Cyans als bekannt vorausgesetzt. So haben sie denn die Dichte des flüssigen

Sauerstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs aus der Dichte des condensirten Gemisches dieser Gase mit Kohlensäure berechnet. Pinner.

Ueber den Einfluss der Wärme auf das Chlorid, Bromid und Jodid des Silbers und einige Chlorobromjodide desselben von G. F. Rodwell (*Proceed. Royal Soc.* XXXI, 291). Verfasser hat seine früheren Bestimmungen der Volume von AgCl, AgBr und AgJ bei Temperaturen zwischen den Schmelzpunkten und  $-60$ , (s. *Jahresb.* 1876, 75) soweit erforderlich, nach den von Carnelley neu bestimmten Schmelzpunkten der genannten Salze umgerechnet. Das Volum des Chlorides und Bromides bei  $-60$  wurde als Einheit angenommen zum besseren Vergleiche mit dem Jodide, welches nach Fizeau sein Volummaximum bei dieser Temperatur besitzt.

Schmelzpunkt	451 ° C.	427 ° C.	527 ° C.
Spec. Gew. bei 0°	5.505	6.245	5.675
- - - Schmp.	4.919	5.595	5.522
Volum bei $-60$ ° C.	1.000000	1.000000	1.017394 Volummaximum
- - $-10$ ° C.	—	—	—
- - 0°	1.005547	1.006060	—
- - 70°	—	—	1.017009
- - 100°	1.015092	1.016560	—
- - 142°	—	—	{ 1.015750 nach plötzl. Ausdehn. 1.000000 Dichtigkeitsmaximum
- - 200°	1.024937	1.027460	1.001649
- - 300°	1.035082	1.038760	1.004493
- - 400°	1.045227	1.050460	1.007337
- - Schmp. (fest)	1.050319	1.053470	1.010929
- - - (flüssig)	1.116427	1.122840	1.044990

Das Jodsilber erfährt sonach durch Abkühlung vom Schmelzpunkte bis  $142$ ° C. eine Volumverminderung, dann aber (unter Temperatursteigerung auf  $145.5$ ° C; siehe *J. B.* 1876, 75) eine plötzliche Ausdehnung zu einem Volumen grösser als das beim Schmelzpunkte, und fährt hierauf fort sich auszudehnen mit der Verminderung der Temperatur. Das geschmolzene Jodsilber ist durchsichtig und plastisch über  $142$ ° C., krystallisch, undurchsichtig und spröde unter dieser Temperatur. Die vom Verfasser bezüglich ihrer Volumänderungen untersuchten Legirungen sind AgJ. 2 AgBr. 2 AgCl, AgJ. AgBr. AgCl, 2 AgJ. AgBr. AgCl, 3 AgJ. AgBr. AgCl und 4 AgJ. AgBr. AgCl.

Schortel.

Ueber die Ausdehnungscoefficienten von Jodblei, PbJ<sub>2</sub>, und einer Verbindung des Jodbleies mit Jodsilber, PbJ<sub>2</sub>. AgJ, von G. T. Rodwell (*Chem. News* 1881, 169). Jodblei besitzt drei Ausdehnungscoefficienten: zwischen 0° und 205° C. ist die kubische Ausdehnung für 1° C. 0.00008317; zwischen 205° C. und 253° C. 0.0006378; zwischen 253° C. und dem Schmelzpunkte 0.000180. Die

Legirung von Jodblei und Jodsilber hat zwischen  $0^{\circ}$  und  $118^{\circ}$  C. den kubischen Ausdehnungscoefficienten von 0.0000306 für je  $1^{\circ}$  C.; zwischen  $118^{\circ}$  und  $124^{\circ}$  wird nur Wärme absorbtirt ohne Volumänderung; bei  $124^{\circ}$  C. beginnt die Masse sich zu contrahiren, bis die Temperatur  $139^{\circ}$  erreicht ist; zwischen  $139^{\circ}$  und  $144^{\circ}$  findet wieder nur Wärmeabsorption statt und über  $144^{\circ}$  C. tritt eine stärkere Ausdehnung ein mit einem kubischen Ausdehnungscoefficienten 0.0001150 für  $1^{\circ}$  C. Die Legirung besitzt bei  $0^{\circ}$ ,  $130^{\circ}$  C. und  $282^{\circ}$  C. gleiche Dichtigkeiten. Während der Abkühlung durch jenes Temperaturintervall, in welchem das Jodsilber aus dem amorphen in den kristallischen spröden Zustand übergeht, gibt die Legirung ein schrilles Geräusch aus.

Schertel.

Ueber das Atomvolumen des Stickstoffs von W. Ramsay (*Chem. soc.* 1881, I, 66). Bringt man die Condensationsdifferenz 3.5 in Rechnung, so ergibt sich aus den Anilinderivaten das Volum des Stickstoffs zu ungefähr 7. Gefunden hat Ramsay das Volum von

$$\text{Anilin} = 109.1$$

$$\text{Toluidin} = 128.9$$

$$\text{Dimethylanilin} = 152.4.$$

Es berechnuet sich für

$$\text{Anilin, } C_6H_7, = (6 \times 11) + (7 \times 5.5) - 3.5 = 101.$$

$$109.1 - 101 = 8.1$$

$$\text{Toluidin, } C_7H_9, = (7 \times 11) + (9 \times 5.5) - 3.5 = 123.$$

$$128.9 - 123 = 5.9$$

$$\text{Dimethylanilin, } C_8H_{11}, = (8 \times 11) + (11 \times 5.5) - 3.5 = 145.$$

$$152.4 - 145 = 7.4.$$

Das Mittel dieser drei Werthe ist nahezu 7. Kopp hat (*Ann. Chem.* 96) aus dem Volum des Anilins das Volum des Stickstoffs zu 2.3 berechnet. Nimmt man nun an, dass das Atomvolum eines Elementes oder das Molekularvolum einer Atomgruppe identisch ist mit dem Volum, welches sie in Verbindungen einnehmen, so ergibt sich das specifische Gewicht des Stickstoffs bei seiner Siedetemperatur nach Ramsay  $= \frac{14}{7} = 2$ ; nach Kopp  $= \frac{14}{2.3} = 6.1$  Dem Verfasser will es aber nicht einleuchten, dass der Stickstoff bei seiner Siedetemperatur sechs Mal schwerer sei, als Wasser von  $4^{\circ}$ .

Schotten.

Ueber die Volumina einiger Verbindungen der Benzol-, Naphtalin-, Anthraoen- und Phenanthrenreihe von W. Ramsay (*Chem. soc.* 1881, I, 63). Die gefundenen Molekularvolumina sind stets kleiner, als die — mit Zugrundelegung der Werthe 5.5 für Wasserstoff, 11 für Kohlenstoff, 7.8 und 12.2 für Sauerstoff — berechneten. Diese Differenz beträgt bei den Verbindungen der Ben-

zolreihe ca. 3.5, beim Anthracen 13, beim Phenanthren 12. Verfasser glaubt danach, in den aromatischen Verbindungen eine Condensation annehmen zu dürfen, die proportional ist der Anzahl der Kohlenstoffatome oder aber der Anzahl der Affinitäten.

Schotten.

Ueber die Dampfdichte einiger Ammonium- und Ammoniakverbindungen von W. G. Mixter (*Amer. chem. journ.* 2, 153). Essigsaures und benzoësaures Ammon zerfallen beim Erhitzen unter niedrigem Drucke im Hofmann'schen Apparate vollständig in Ammoniak und die entsprechende Säure. Unter den erwähnten Versuchsbedingungen bei Anwendung von Hofmann's Methode findet sonach keine Bildung von Acetamid statt, welche Cahours bei Anwendung von Dumas Methode beobachtete. Die Verbindungen:  $2\text{NH}_3 \cdot \text{SiF}_4$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$  und  $2\text{NH}_3 \cdot \text{SnCl}_4$  zerfallen bei Temperaturen über  $300^\circ$  in Ammoniak und die entsprechende Fluor- und Chlorverbindung.

Schertel.

Bestimmungen specifischer Gewichte von F. W. Clarke (*Amer. chem. journ.* 2, 174). Verfasser giebt die specifischen Gewichte von 39 Salzen verschiedener Metallbasen mit organischen und unorganischen Säuren, welche unter seiner Aufsicht von mehreren seiner Schüler bestimmt worden sind. Die meisten derselben sind mitgetheilt in diesen Berichten XII, 1398.

Schertel.

## Anorganische Chemie.

Ueber das Magneteisenoxyd von Berthelot (*Soc. chim.* 35, 361). S. diese Berichte XIV, 498.

Ueber die Reduction der Chloride durch Wasserstoff von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 35, 291). S. diese Berichte XIV, 254.

Studien über den Dampf des Ammoniumsulfhydrats von Isambert (*Compt. rend.* 92, 919). Verfasser hat die Dampfspannung des reinen und trockenen Ammoniumsulfhydrats bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und folgende Werthe gefunden:

bei $4.2^\circ$ —132mm	bei $12^\circ$ —212mm	bei $28^\circ$ —588mm	bei $35.6^\circ$ —919mm
- $6.1^\circ$ —142 -	- $15^\circ$ —259 -	- $30.9^\circ$ —696 -	- $37.9^\circ$ —1062 -
- $7.9^\circ$ —159 -	- $18^\circ$ —322 -	- $32.1^\circ$ —748 -	- $39.3^\circ$ —1156 -
- $9.5^\circ$ —175 -	- $22^\circ$ —410 -	- $32.6^\circ$ —772 -	- $42^\circ$ —1353 -
- $10.1^\circ$ —184 -	- $25.1^\circ$ —501 -	- $33.2^\circ$ —804 -	- $44.4^\circ$ —1560 -

Bei Gegenwart eines indifferenten Gases, wie Wasserstoff oder Stickstoff, besitzt das Ammoniumsulfhydrat dieselbe Spannkraft, dagegen ist die Tension desselben bei Gegenwart von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff beträchtlich kleiner und nimmt um so mehr ab,

je grösser die Quantität des einen oder anderen dieser beiden Gase ist. In ausführlichen Tabellen giebt Verfasser die Tension des Ammoniumsulfhydrats für verschiedene Temperaturen bei verschiedenem grossem Zusatz von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff. Pinner.

**Revision des Atomgewichtes des Aluminiums** von J. W. Mallet (*Americ. chem. Journ.* 3, 1—20). Die Abhandlung giebt die Kritik der früheren Atomgewichtsbestimmungen des Aluminiums und den ersten Theil der Arbeit des Verfassers, deren Ergebnisse bereits (*diese Berichte* XIII, 1133) mitgetheilt sind. Schertel.

**Chemische Untersuchung der Laven aus der Umgegend von Catania** von Leon. Ricciardi (*Gazz. chim.* XI, 138—165). Auf die an Details reiche Arbeit, welche vorzüglich mineralogisches Interesse bietet, kann hier nur verwiesen werden. Mylius.

**Ueber eine neue Theorie der Umwandlung von Stabeisen in Stahl durch den Cementirungsprocess** von R. Sydney Marsden (*J. chem. Soc.* CCXXI, 151). Verfasser hat in einer früheren Abhandlung: „The Diffusion of an Impalpable Powder into a Solid Body“ (*Proc. Roy. Soc. Edin.* 10, 712) gezeigt, dass amorphe Kohle in Gestalt eines unfühlbaren Pulvers bei einer Temperatur hoch über Rothgluth, doch unter Schmelzhitze des Porcellans, in das Porcellan diffundirt und zuletzt dasselbe durchwandert, wenn sie mehrere Stunden damit in Contact bleibt. Die Tiegel waren von Berliner Porcellan, die eingedrungene Kohle konnte unter dem Mikroskope in einzelne Partikelchen unterschieden werden. Die Hauptmenge der Kohle war in der Glasur und den zunächstliegenden Theilen der Masse vorhanden. Der Verfasser sieht in diesem Vorgange einen völlig analogen Fall zur Cementation des weichen Eisens, geeignet diesen Process auf das einfachste zu erklären, zumal die geringen im Porcellan enthaltenen Spuren von Eisenoxyden nicht erlauben, das beobachtete Eindringen der Kohle, wie bei eisenreichen Ziegeln, als Folge der von Bell aufgefundenen Reaction zwischen Kohlenoxyd und Eisenoxyd aufzufassen. Die Thatsache, dass Kohle aus Eisen in ähnlicher Weise ausgezogen, wie bei der Cementation in dasselbe eingeführt werden kann (wenn Gusseisen in Hämatitpulver eingebettet zwei oder drei Tage zur hellen Rothgluth erhitzt wird) scheint dem Verfasser eine Stütze seiner Ansicht zu sein und zu beweisen, dass der Kohlenstoff in dem Cementstahle nicht in chemischer Verbindung mit dem Eisen existirt. W. A. Miller hat Gusseisen mit 2.8 pCt. Kohlenstoff (2.217 gebundenem 0.583 als Graphit vorhandenem) in Hämatitpulver geglüht und gefunden, dass dadurch  $\frac{1}{4}$  des gebundenen Kohlenstoffes entfernt wurden, während der Graphit eine weit geringere Verminderung erlitt. Nach dem Verfasser war der letztere der grösseren Form seiner Theilchen

wegen zur Wanderung ungeeignet, während der amorphe, sogenannte gebundene das Eisen bis zur Hämatitschichte durchdringen konnte.

Schertel.

**Bleichloridbromid** von Malvern W. Iles (*Americ. Chem. Journ.* Bd. 3, 52). Eine Verbindung der Formel  $Pb Cl Br$  wurde in Leadville als Hohofenproduct bei Verarbeitung der Bleicarbonate gefunden. Dieselbe trat theils in geschmolzenen warzigen Massen, theils in rein weissen, zarten dendritischen Blättchen, ähnlich wie Chlorblei, theils auch in Form von Nadeln auf. In letzterer Form wurden sie auch aus ihrer wässerigen Lösung bei langsamer Verdunstung erhalten.

Schertel.

**Untersuchungen über die gemischten (complex) unorganischen Säuren** von Wolcott Gibbs (*Amer. chem. journ.* 2, 217 ff. und 281 ff.). Verfasser hat die von Scheibler (*diese Berichte* V, 801) entdeckten Phosphorwolframsäuren einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die Untersuchung hatte viele Schwierigkeiten zu überwinden. Die normalen phosphorwolframsauren Alkalien werden nämlich durch Wasser leicht zersetzt unter Bildung von schwerlöslichen sauren Salzen complicirtester Zusammensetzung. Dabei verändert sich in vielen Fällen das im neutralen Salze herrschende Verhältniss zwischen Wolframsäure und Phosphorsäure, so dass aus der Zusammensetzung des entstandenen sauren Salzes kein Schluss auf die des ursprünglichen gestattet ist. Für die verschiedenen Phosphorwolframsäuren konnten bisher unterscheidende Reactionen nicht gefunden werden. Zur Darstellung der Salze hat Verfasser entweder die Methode Scheibler's befolgt oder Lösungen von neutralem wolframsaurem Natron und phosphorsaurem Natron gekocht, die stark alkalisch gewordene Flüssigkeit mit Salzsäure oder Salpetersäure neutralisirt und dann die Natronsalze krystallisiren lassen oder durch Zusatz von Bromkalium oder salpetersaurem Kali die besser krystallisirenden Kalisalze dargestellt. Die phosphorwolframsauren Alkalien sind meist leicht löslich in Wasser, werden aber bei der Lösung in geringem Grade zersetzt unter milchiger Färbung. Schwefelwasserstoff wirkt nur wenig auf dieselben, eine blaue Färbung hervorrufend; Zink reducirt nur unvollständig zu blauem Oxyd. Harnstoff wird durch die genannten Salze als weisser, schwerer, krystallischer Niederschlag, Hühnereiweiss in Flocken gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt die Säuren nahezu vollständig als gelben, in Wasser fast völlig unlöslichen, in verdünnter Salpetersäure sehr wenig löslichen Niederschlag. Verfasser verwendete diese Reaction zur Bestimmung der Gesamtmenge von Wolframsäure und Phosphorsäure, indem er das zu analysirende Salz in verdünnter Salpetersäure löste, die Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und überschüssigem Quecksilberoxyd fällte und das Quecksilber bei Kirschbrothgluth verdampfte. Verfasser

hat Salze von sechs verschiedenen Phosphorwolframsäuren dargestellt, welche auf je 1 Molekül Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) 24, beziehentlich 22, 20, 18, 16, 14 Atome  $WO_3$  enthalten: Säure mit 24 Atomen Wolfram. 24 Mol. normales wolframsaures Natron und 2 Mol. phosphorsaures Natron in Lösung wurden einige Zeit zum Sieden gebracht und dann verdünnte Salpetersäure bis zur sauren Reaction zugegeben, die Säure mit  $Hg_2(NO_2)_2$  gefällt, der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und die Lösung im Vacuum verdampft; es bilden sich glänzende, grosse, durchscheinende, farblose oder schwefelgelbe Krystalle, dem Anscheine nach reguläre Oktaëder, welche rasch verwittern. Die Analyse leitete zur Formel  $24 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 6 H_2O + 47 aq.$  (Vergl. Sprenger, *diese Berichte* XIII, 2413.) Aus dem Kalisalz einer der anderen Säuren:  $18 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 6 K_2O + 26 aq$  wurde nach gleichem Verfahren eine anfänglich oktaëdrische, dann säulenförmig werdende Verbindung der Formel  $24 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 6 H_2O + 34 aq$  erhalten, welche nach Auflösung in Wasser und Concentration über Schwefelsäure im Vacuum farblose, reguläre Oktaëder der Formel  $24 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 6 H_2O + 55 aq$  lieferte. Verfasser glaubt, dass das erste der beschriebenen Hydrate mit Scheibler's Säure  $H_{15}PW_{11}O_{43} + 18 H_2O$  identisch sei; die zweite Säure Scheibler's  $H_{11}PW_{10}O_{38} + 8 H_2O$  konnte er nicht erhalten. Das Natronsalz  $24 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2 Na_2O \cdot 4 H_2O + 23 aq.$  in kleinen körnigen Krystallen anschiessend, scheint stets gebildet zu werden, wenn zu einer Lösung, die wolframsaures und phosphorsaures Natron im Verhältniss von 12:1 oder weniger als 12:1 enthält, Salzsäure oder Salpetersäure gegeben wird. Dieses Salz ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkaloïde. Das neutrale Natronsalz konnte nicht erhalten werden. — Ein Kalisalz  $24 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3 K_2O \cdot 3 H_2O + 8 aq$  wurde wie das Natronsalz aus den entsprechenden Kalisalzen oder aus dem Natronsalze durch doppelte Umsetzung mit einem Kalisalz erhalten als weisser, körnig krystallischer, wenig löslicher Niederschlag. Eine Darstellung lieferte ein Salz mit 14 Mol. Krystallwasser. — Ammoniumsalze der Säure werden aus dem Natronsalze durch Umsetzung mit Chlorammonium erhalten, in den Eigenschaften dem Kalisalz ähnlich, doch wechselnd in der Zusammensetzung. Für eines wurde die Formel  $24 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3 (NH_4)_2O \cdot 3 H_2O + 26 aq$  festgestellt. Das Bariumsalz  $24 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3 BaO \cdot 3 H_2O + 43 aq$  bildet oktaëdrisch erscheinende, in heissem Wasser lösliche Krystalle. — Die Säure mit 22 Atomen Wolfram konnte nicht in freiem Zustande erhalten werden. Ihr Kalisalz  $22 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2 K_2O \cdot 4 H_2O + 2 aq$  entsteht aus dem neutralen Kalisalz der Säure mit  $18 WO_3$  durch Zusatz von Salz- oder Salpetersäure als feinkörniger Niederschlag. Ein Ammoniumsalz  $22 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3 (NH_4)_2O \cdot 3 H_2O + 18 aq.$  sowie ein Natronsalz  $22 WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2 Na_2O \cdot 4 H_2O + 5 aq$  wurden bei

Darstellung von Salzen der Säure mit 24 At.  $\text{WO}_3$  miterhalten; sie sind wenig löslich. Ein Baryumsalz  $22 \text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{BaO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 39 \text{aq}$  krystallisirt in kleinen, scharfen, prismatischen Krystallen. — Säure mit 20 Atomen Wolfram. Von dieser wurde nur das Bariumsulfat gewonnen, indem zu Lösungen von wolframsaurem und phosphorsaurem Natron im Verhältnisse von 24 : 2, 18 : 2 oder 12 : 2 Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction und dann Chlorbarium im Ueberschusse gegeben, vom Niederschlage rasch filtrirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft wurde. Es entstanden farblose schöne Krystalle von der Formel  $20 \text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{BaO} + 48 \text{aq}$ , leicht löslich in Wasser. Aus der Lösung entsteht durch überschüssige Salzsäure nach einiger Zeit das Salz der ersten Säure  $24 \text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{BaO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + 43 \text{aq}$ . Ebenso wurde bei Versuchen die freie Säure darzustellen stets die Säure mit 24 Atomen  $\text{WO}_3$  unter Abscheidung eines weissen Niederschlages erhalten. — Säure mit 18 Atomen Wolfram. Das neutrale Kalisalz bildet sich, wenn eine kochende Lösung, die (neutrales) wolframsaures und phosphorsaures Natron im Verhältnisse 20 : 2 enthält, mit Essigsäure versetzt und mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst und Kalisalz zugegeben wird. Nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag in schönen farblosen Krystallen der Zusammensetzung  $18 \text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{K}_2\text{O} + 23 \text{aq}$ ; aus concentrirten fällt als weisser, körniger Niederschlag  $18 \text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{K}_2\text{O} + 30 \text{aq}$ . Das saure Salz  $18 \text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 14 \text{aq}$  fällt durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung des vorigen. Das neutrale Ammoniumsalz wurde nicht tauglich zur Analyse erhalten. — Säure mit 16 Atomen Wolfram. Wolframsaurer Kalk löst sich beim Kochen in verdünnter Lösung von phosphorsaurem Kalk und beim Verdampfen der Lösung scheiden sich tafelförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle des Salzes  $16 \text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO} \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{aq}$  ab. Das Kalisalz  $16 \text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 19 \text{aq}$ , in schönen Nadeln, und das Ammoniumsalz  $16 \text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6(\text{NH}_4)_2\text{O} + 10 \text{aq}$ , in sehr schönen, flachen Prismen krystallisirend, wurden erhalten, wenn zu der syrupartigen Flüssigkeit, welche durch Kochen einer Lösung von  $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3$  mit dem halben Gewichte einer starken Phosphorsäurelösung entsteht, Lösungen von Bromkalium oder Salmiak gegeben werden. — Säure mit 14 Atomen Wolfram. Das Natronsalz krystallisirt nach einigen Tagen aus der verdünnten Lösung, welche durch doppelte Umsetzung das Kalium- und Ammoniumsalz der Säure mit  $16 \text{WO}_3$  liefert, in glänzenden homogenen Prismen von der Formel  $14 \text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} + 42 \text{aq}$ . (Siehe Scheibler's Darstellung des Salzes  $\text{Na}_2\text{H}_{11}\text{P}_2\text{W}_6\text{O}_{31} + 13 \text{H}_2\text{O}$  a. a. O.) Verfasser nennt die Möglichkeit, dass das Salz ein Gemenge zweier Salze einer Säure mit 7  $\text{WO}_3$  oder je einer mit 6 und 8  $\text{WO}_3$  sein könne. — Arsenwolframsaure Salze entsprechen im Allgemeinen



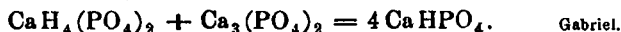
den phosphorwolframsauren, erscheinen jedoch meist noch weniger wohl definiert und ohne Eigenschaften von besonderem Interesse. Wird zur Lösung von  $5K_2O \cdot 12WO_3$  eine Lösung von arsensaurem Kali ( $KH_2AsO_4$ ) im Ueberschusse gegeben, so entsteht beim Eindampfen ein weisses Salz der Formel  $6WO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 3H_2O$ . Ein Ammoniumsalz, wahrscheinlich  $6WO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 4(NH_4)_2 \cdot 2H_2O + 3aq$ , fällt beim Vermischen der Lösungen von arsensaurem Ammonium und normalem wolframsaurem Natron als weisser Niederschlag. Auch ein Silbersalz, dem Verfasser die Formel  $16WO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 6Ag_2O + 11aq$  geben zu dürfen glaubt, wurde erhalten. — Es bilden sonach die phosphorwolframsauren und arsenwolframsauren Salze eine Reihe, deren niedrigstes Glied 6, deren höchstes 24 Atome  $WO_3$  auf 1  $As_2O_5$  oder  $P_2O_5$  enthält. Die höchste Menge von basischen Atomen, welche beobachtet wurde, zeigt, dass die Säure 12 Atome Hydroxyl enthalte. (Siehe dagegen Sprenger's Salz  $7BaO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + 59.5H_2O$  a. a. O.) Die Zahl der durch einatomige Basen ersetzten Hydroxylatome ist in allen Fällen eine gerade. — Der Verfasser weist selbst auf die Schwierigkeiten hin, welche seiner Untersuchung bei Aufstellung der Formeln aus den Ergebnissen der Analyse durch den hohen Gehalt an Wolframsäure neben geringem Gehalte an Phosphorsäure entstehen mussten.

Schertel.

**Ueber die Zersetzung des Bicalciumphosphates durch Wasser** von Ch. Delattre (*Bull. soc. chim.* 35, 358—360). Wenn man aufgeschlämmtes Bicalciumphosphat mit Wasser kocht, so zeigt die Flüssigkeit bald saure Reaction. Verfasser studirt die dabei eintretende Zersetzung. Um zunächst reines Bicalciumphosphat zu gewinnen, wurde reines Monocalciumphosphat mit Kalkwasser versetzt und der entstandene krystallinische Niederschlag von der noch stark sauren Mutterlauge durch Filtration und Auswaschen befreit; bei  $100^\circ$  getrocknet zeigte er die Zusammensetzung:  $CaHPO_4 + 2H_2O$ ; bei  $150^\circ$  verlor er  $\frac{1}{4}$  des Krystallwassers. Ungefähr 10 g des zwischen Fliesspapier getrockneten Bicalciumsalzes wurden mit 100 ccm Wasser angerührt und gekocht. Bei  $90^\circ$  trat saure Reaction ein; nach viertelstündigem Kochen dekantirte man durch ein Filter und wiederholte die Auskochung mit einer neuen, gleich grossen Wassermenge. In dem auch nach dem Erkalten völlig klaren Filtrat fanden sich 0.0409 g Phosphorsäure und 0.0156 g Kalk; Monocalciumphosphat erfordert auf die angegebene Säuremenge 0.0161 g Kalk. Der ungelöste Theil wies, wie hiernach vorauszusehen, einen etwas geringern Phosphorsäuregehalt (55.51 pCt.) und etwas höheren Kalkgehalt (44.57 pCt.) auf, als dem Bicalciumphosphat zukommt (55.91 resp. 44.09); ein Theil des letzteren ist demnach durch Kochen mit Wasser im Sinne der Gleichung:



zersetzt worden. Eine kalt gesättigte Lösung von Bicalciumphosphat (1 L Wasser von 15° nimmt 0.1076 g d. i.  $\frac{1}{3333}$  auf) zersetzt sich beim Kochen vollständig nach Maassgabe obiger Gleichung; ist aber überschüssiges (ungelöstes) Bicalciumphosphat vorhanden, so zeigt die zweite oder dritte Auskochung mit Wasser bereits Neutralität, indem Monocalciumphosphat im Moment seines Entstehens durch das neutrale Kalksalz wie folgt zersetzt wird:



**Neue Darstellungsweise der Siliciumoxychloride** von L. Troost und P. Hautefeuille (*Bull. soc. chim.* 35, 360—361). Ueber krystallisirtes, in einer Glasröhre aufgehäuftes Silicium leiten die Verfasser ein erwärmtes Gemisch von 1 Volum Chlor und  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  Volum Sauerstoff: es tritt eine Reaction ein, welche schwächer ist, als wenn man reines Chlor einwirken lässt. Das Silicium geräth ins Glühen und man kann durch Regulirung des Gasstroms eine Steigerung der Temperatur über 800° vermeiden. Die Siliciumkrystalle verschwinden unter Hinterlassung eines geringen Kieselsäureskeletts, und, wenn man das Rohr nur wenig über dem Siedepunkt des Chlor-siliciums erhält, führt der Dampf des letzteren die Oxychloride als dicke Nebel mit sich, die sich etwas schwierig verdichten lassen. Das Destillat enthält neben Tetrachlorid etwa  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  des Volums an Oxychloriden von allen Stadien der Condensation, ist aber verhältnissmässig arm an höchst condensirten, fast festen Producten. Bei der früheren Bereitungsweise der Oxychloride, welche darin bestand, dass man ein Gemisch von Sauerstoff mit Siliciumoxychlorid resp. Siliciumtetrachlorid durch ein mit Porzellanstücken gefülltes glühendes Rohr leitete (vgl. *diese Berichte* V, 215; *Jahresbericht* 1871, 273), liess sich in Folge der hohen Temperatur, ohne welche die Ersetzung von Chlor durch Sauerstoff nicht eintritt, die Bildung des Endproductes der Reaction d. i. Kieselsäure nur schwer vermeiden. Gabriel.

**Bemerkungen zur Dampfdichte des Jodes** von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 35, 364—365). Verfasser weist darauf hin, dass die drei Gesetze von Gay-Lussac, von Mariotte und von Dulong und Petit thatsächlich nur für Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff nachgewiesen sind. Jod und die anderen Halogene folgen nach V. Meyer und Troost den beiden ersteren Gesetzen nicht. Auch das Gesetz der constanten Atomwärmen scheint für diese Elemente nicht gültig, da die specifische Wärme des Chlor- und Bromgases die der anderen einfachen Gase um  $\frac{1}{2}$  übertrifft. Nur ein Gesetz, das der constanten Proportionen, behält seine volle Giltigkeit: dies und die Kenntniss der Energie bei chemischen Reactionen bilden das sichere Fundament der Chemie. Gabriel.

**Ueber hydroschwefligsaures Natrium** von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 92, 875). Auf die von Bernthsen (*diese Berichte* XIII, 2277) veröffentlichten Abhandlungen betreffend die Reduction der schwefligen Säure durch Zink antwortet Verfasser, indem er bei seinen früheren Schlussfolgerungen stehen bleibt, dass die Reduction nach der Gleichung,  $2\text{SO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$ , und  $3\text{NaHSO}_3 + \text{Zn} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{ZnSO}_3 + \text{NaHSO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , erfolge. Den triftigsten Beweis für die Richtigkeit seiner Auffassung sieht Schützenberger darin, dass durch die Behandlung mit Zink das Reduktionsvermögen der schwefligen Säure um  $\frac{1}{2}$ , des Natriumbisulfits um  $\frac{1}{3}$  wächst, wie durch die obigen Gleichungen auch ausgedrückt ist.

Pinner.

**Ueber einige neue Methoden zur Entschwefelung der alkalischen Laugen** von Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* 92, 878). Es werden die Vortheile besprochen, welche ein Zusatz von Braunstein bei der Oxydation des in der rohen Sodalauge enthaltenen Schwefelnatriums mittelst durchgepresster Luft darbietet.

Pinner.

**Ueber die Anwendung der Bleikammerkrystalle** von Sulliot (*Compt. rend.* 92, 881). Nachdem Girard und Pabst die Lösung der Bleikammerkrystalle in concentrirter Schwefelsäure als Desinfectionsmittel für Aborte empfohlen haben, schlägt Verfasser dasselbe Mittel auch für Krankenzimmer u. s. w. vor und zwar in der Anordnung, dass man poröse Gefässe mit der nitrirten Schwefelsäure füllt und dieselben in ein zweites Weingeist enthaltendes Gefäss setzt. Dadurch sollen die allmählich auftretenden Dämpfe von salpetriger Säure nicht lästig werden.

Pinner.

## Organische Chemie.

**Untersuchungen über einige Glycoside** von H. Schiff (*Gazz. chim.* XI, 99—114):

**Ueber die Constitution des Arbutins** (siehe *diese Berichte* XIV, 538).

**Ueber die Acetylderivate des Aesculins und Aesculetins** (siehe *diese Berichte* XIII, 1950).

**Spaltung von Glycosiden durch Ueberhitzen** (siehe *diese Berichte* XIV, 302).

**Ueber eine Modification des Helicins** (siehe *diese Berichte* XIV, 317).

**Ueber die Umwandlung der Glycose in Dextrin** von J. Musculus und A. Meyer (*Soc. chim.* 35 368). Siehe *diese Berichte* XIV, 850.

**Ueber die trockne Destillation von isobuttersaurem Kalk** von E. A. Barbaglia und P. Gucci (*Gazz. chim.* XI, 84—90). Siehe *diese Berichte* XIII, 1572.

**Ueber einige Chlorderivate des Diisopropylketons** von G. A. Barbaglia und Gucci (*Gazz. chim.* XI, 84—90). Siehe *diese Berichte* XIII, 1570.

**Wirkung des Schwefels auf die Aldehyde** von G. A. Barbaglia (*Gazz. chim.* XIII, 95—99). Siehe *diese Berichte* XIII, 1574.

**Ueber die Oxydation von Paraxylolsulfamid und Cymolsulfamid** von J. Remsen und L. Hall (*Amer. chem. Journ.* 1880, 50). Siehe *diese Berichte* XI, 229, XII, 1432. Schotten.

**Ueber Parachlorbenzylverbindungen** von L. Jackson und A. Field (*Amer. chem. Journ.* 1880, 85). Siehe *diese Berichte* XI, 257, 904. Schotten.

**Ueber Parachlorbenzylverbindungen** von L. Jackson und F. White (*Amer. chem. Journ.* 1880, 158). Siehe *diese Berichte* XIII, 1217. Schotten.

**Ueber Aethylsuperoxyd** von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 895). Von Babo hat beobachtet (*Ann. Suppl.* 2, 265), dass durch Einwirkung von Ozon auf Aether Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Das Wasserstoffsuperoxyd ist jedoch nur, wie Berthelot gefunden hat, ein secundäres Produkt. Leitet man völlig trocknen, stark ozonisirten Sauerstoff durch absoluten Aether, so wird das Ozon langsam absorbiert, und nach Verdunstung des Aethers hinterbleibt eine dicke, syrupartige, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei  $-40^{\circ}$  noch nicht krystallisirt, beim Erhitzen zum Theil destillirt, dann aber plötzlich und sehr heftig explodirt. Durch Wasser wird dieselbe in Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Diese Flüssigkeit, welche kleine Mengen Aldehyd und Essigsäure enthält, ist Aethylsuperoxyd von der Zusammensetzung  $C_8H_{20}O_3$ . Die Bestimmung geschah durch Auflösen in Wasser und Titrirung des  $H_2O_2$  durch Kaliumpermanganat (gefunden 11 pCt. O) oder auf colorimetrischem Wege mittelst Chromsäure (gefunden 10 pCt., berechnet 9.8 pCt activer Sauerstoff). Die Zersetzung durch Wasser erfolgt nach der Gleichung  $C_8H_{20}O_3 + 3H_2O = 4C_2H_6O + H_2O_2$ . Pinner.

**Ueber krystallinische Verbindungen von Chlorcalcium mit Alkoholen** von Joh. Bapt. Heindl (*Monatsh. f. Chem.* 2, 200—211). Verfasser hat die wiederholt aber unvollkommen untersuchten Verbindungen von Chlorcalcium mit Aethyl-, Isobutyl- und Amylalkohol nach denselben Methoden, wie Lieben die Verbindungen von Chlorcalcium mit den Fettsäuren, einer erneuten sorgfältigen Untersuchung unterzogen. Diese Verbindungen, bei denen eine Berührung mit der Atmosphäre sorgfältig vermieden werden muss und die schon beim Trocknen sich zersetzen, haben die Zusammensetzung  $CaCl_2 + 3 \text{ Mol.}$

Alkohol. Sie wurden durch Auflösen von Chlorcalcium in dem warmen Alkohol, Filtriren bei Ausschluss der Luft, Stehenlassen der Lösung bis zur reichlichen Entstehung von Krystallen, Absaugen der letzteren, Waschen mit möglichst wenig desselben Alkohols und Trocknen über Chlorcalcium dargestellt.

Pinner.

**Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Isobutylchlorid** von S. Oeconomides (*Compt. rend.* 92, 884). Durch Eintropfenlassen von Isobutylaldehyd in gut gekühltes überschüssiges Phosphor-pentachlorid und Vermischen der flüssig gewordenen Masse nach mehrstündigem Stehen mit Eiswasser hat Verfasser ein Oel erhalten, aus welchem nach dem Waschen mit Wasser und Behandeln mit Natriumbisulfidlösung durch Fractioniren eine bei 66—70° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.9785 bei 12°, Monochlorisobutylen,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} = \text{CHCl}$  und bei 103—105° siedendes Isobutylidenchlorid,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$ , vom spec. Gewicht 1.0111 bei 12° gewonnen werden konnte. Mit alkoholischer Kalilauge behandelt, liefert das Isobutylidenchlorid in kleiner Menge Chlorisobutylen, mit Ammoniak erhitzt neben demselben Chlorisobutylen Basen, deren Untersuchung noch aussteht.

Pinner.

**Darstellung von Isobutylacetal** von S. Oeconomides (*Compt. rend.* 92, 886). Durch Sättigen eines gut gekühlten Gemisches gleicher Theile von Isobutylaldehyd und absolutem Alkohol mit Salzsäuregas erhielt Verfasser 2 Schichten, von denen die obere nur einen Chlorgehalt von 7—10 pCt. besass. Dieselbe wurde mit Natriumalkoholat auf 100° erhitzt und so Isobutylacetal,  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , gewonnen. Dasselbe ist eine sehr angenehm nach Fenchelöl riechende, bei 134 bis 136° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.9957 bei 12.4°.

Pinner.

**Ueber die secundären und tertiären Amylamine, welche vom activen Gährungsalkohol sich herleiten** von R. T. Plimpton (*Compt. rend.* 92, 882). Vor Kurzem hat Verfasser aus activem Amylalkohol das Amylamin dargestellt und beschrieben. Er hat jetzt das Diamylamin und das Triamylamin dargestellt. Beide scheinen etwas niedriger zu siedeln als die entsprechenden inactiven Basen und ihre Chlorhydrate sind amorph und sehr zerfließlich, während die inactiven Salze leicht krystallisiren und luftbeständig sind. Bemerkenswerth ist, dass das Amylamin linksdrehend, das Diamylamin schwach und das Triamylamin stark rechtsdrehend ist. Das Diamylamin siedet bei 182—184° hat das spec. Gewicht 0.7878 bei 0° und das Rotationsvermögen 5° 15' (100 mm). Das Chlorhydrat ist sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, das Chloroplatinat wenig in Wasser, besser in Alkohol löslich, das Chloraurat unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das Triamylamin siedet bei 230—237°, hat die Dichte 0.7964 bei 13° und das Drehungsver-

vermögen  $44^{\circ} 15'$  (100 mm). Das Chlorhydrat ist ein allmählich krystallisirender Syrup, das Chloroplatinat ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, das Chloraurat krystallisirt in leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslichen Nadeln.

Pinner.

Ueber  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monobromcrotonsäure von A. Michael und M. Norton (*Amer. chem. Journ.* 1880, 11). Nach der Vorschrift von Körner (*Ann. Chem.* 187, 233) wurde feste Crotonsäure in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff mit Brom behandelt und die resultirende, bei  $87^{\circ}$  schmelzende, Bibrombuttersäure durch alkoholisches Kali in  $\beta$ -Monobromcrotonsäure übergeführt. Die letztere, deren Schmelzpunkt bei  $92^{\circ}$  liegt, liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam normale Buttersäure; sie nimmt 1 Molekül Brom auf, um die bei  $114^{\circ}$  schmelzende Tribrombuttersäure zu bilden. Die  $\beta$ -Monobromcrotonsäure ist nicht, wie Körner geglaubt hat, identisch mit der Säure, welche Kekulé (*Ann. Chem. Suppl.* 2, 97) aus Citradibrompyroweinsäure erhalten hat. Die flüssige Bibrombuttersäure, welche man nach Friedel und Machuca (*Comp. rend.* 54, 220) durch Behandlung von Buttersäure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr gewinnt, wird durch alkoholisches Kali in die, bei  $106.5$  schmelzende,  $\alpha$ -Monobromcrotonsäure verwandelt. Die aus dieser durch Addition von Brom entstehende Tribrombuttersäure (Schmelzpunkt 111) halten die Verfasser für nicht identisch mit der oben erwähnten Isomeren. Die Tribrombuttersäuren lösen sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser. Salze derselben lassen sich wegen der leichten Abscheidung von Bromwasserstoffsäure nicht rein darstellen. Den Tribrombuttersäuren gleicht in ihren Eigenschaften die Tribrompropionsäure, welche durch Addition von Brom zu Monobromacrylsäure gewonnen wurde. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Benzol bei  $92^{\circ}$ . Die Monobromacrylsäure wurde nach der Vorschrift von Tollens (*Ann. Chem.* 171, 341) dargestellt, indem die durch Oxydation von Bromallylalkohol entstandene Bibrompropionsäure mit alkoholischem Kali behandelt wurde.

Schotten.

Die Oxydationsprodukte des Erythrits von S. Przybytek (*Academ. Petersbourg* 27, 145—151). Analog der Bildung der Zuckersäure aus Mannit und der Schleimsäure aus Dulcit sollte durch Oxydation von Erythrit Weinsäure erhalten werden, während in der That bis jetzt nur Erythritsäure dadurch gewonnen worden ist. Dem Verfasser ist nun die Darstellung einer Weinsäure aus Erythrit gelungen, als er 1 Theil Erythrit in  $2\frac{1}{2}$  Theilen Wasser gelöst mit  $2\frac{1}{2}$  Theilen Salpetersäure von 1.37 Volumgewicht am Rückflusskühler auf  $25$  bis  $30^{\circ}$  eine Woche hindurch erwärmte. Das Reactionsproduct wurde in Bleisalze verwandelt und aus dem unlöslichen Antheil (oxalsaures und weinsaures Blei) die Säuren durch Schwefelwasserstoff abge-

schieden. Die Trennung des Gemenges wurde nach Umwandlung in Kalksalze durch Essigsäure ausgeführt. (Ausbeute 10 pCt. des Erythrits.) Die sauren Salze dieser Weinsäure mit Kali und Ammoniak sind sehr leicht löslich, das Bleisalz ein weisser klumpiger Niederschlag, der später körnig wird, das Silbersalz ein weisser Niederschlag, der beim Kochen metallisches Silber theils als Pulver, theils als Spiegel abscheidet. Durch öfteres Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 175° konnte diese Säure in Traubensäure mit allen derselben zukommenden Eigenschaften verwandelt werden. Durch Oxydation des Erythrits mit Kaliumpermanganat, Chromsäuregemisch oder Chromsäurelösung konnte nur Oxalsäure, Kohlensäure und Ameisensäure erhalten werden.

Mylius.

Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff und von Chlor auf Acetobenzoësäureanhydrid von W. Greene (*Amer. chem. Journ.* 1880, 96). Loir giebt an (*Bull. soc. chim.* 82, 164) dass das aus Benzoylchlorid und Natriumacetat dargestellte Anhydrid durch Chlorwasserstoff bei 130° in Acetylchlorid und Benzoësäure umgesetzt wird, durch Chlor in Acetylchlorid und Chlorbenzoësäure, während das aus Acetylchlorid und Natriumbenzoat gewonnene Anhydrid bei 160—170° in Benzoylchlorid und Essigsäure, beziehungsweise Chloressigsäure zerfallen soll. Verfasser hat gefunden, dass das auf die eine, wie auf die andere Weise dargestellte gemischte Anhydrid, mit Chlorwasserstoff bei 130—150° behandelt, ziemlich gleiche Mengen Acetylchlorid, Essigsäure, Benzoylchlorid und Benzoësäure liefert, während bei niedrigerer Temperatur Acetylchlorid und Benzoësäure vorherrschen. In analoger Weise wirkt das Chlor. — Benzoylacetat und Acetylbenzoat sind also identisch.

Schotten.

Ueber einige organische Fluorverbindungen von E. Paternó (*Gazz. chim.* XI, 90—92). Um *p*-Fluorbenzoësäure darzustellen, als Isomeres des von Schmitt und Gehren als *m*-Fluorbenzoësäure beschriebenen Körpers, wurde Diazoamidodracylsäure mit Fluorwasserstoff zersetzt. Auffallenderweise wurde eine Säure von 182° Schmelzpunkt, ganz übereinstimmend mit der durch Schmitt und Gehren aus Diazoamidobenzoësäure (von Gries) gewonnenen erhalten. Die Wiederholung des Versuchs von Schmitt und Gehren dagegen lieferte eine *m*-Fluorbenzoësäure von 123° Schmelzpunkt. Die von Schmitt und Gehren beschriebene Fluorbenzoësäure von 182° Schmelzpunkt ist demnach *p*-Fluorbenzoësäure und erst die neu entdeckte die *m*-Verbindung. Das dritte Isomere konnte bisher nicht dargestellt werden.

Mylius.

Über die Phenyläther und einige Derivate derselben von Cesare Schiaparelli (*Gazz. chim.* XI, 65—82). Aus Benzolsulfosäurechlorid und Phenol zu gleich viel Molekülen hoffte der Verfasser durch Beihilfe von Zink (oder Zinkchlorid) Oxysulfobenzid zu erhalten.

Es entstand jedoch schon bei 60—80°, indem lediglich die bekannte Reaktion zwischen Säurechlorid und Hydroxyl durch Anwesenheit des Zinkchlorids erleichtert wurde, Benzolsulfosäurephenyläther, seidenartig glänzende, schwach riechende, schwer in Alkohol und Aether, nicht in Wasser lösliche Täfelchen von 35° Schmelzpunkt. Die Anwendung des Zinkchlorids zur Darstellung analoger Aether des Phenols leistete auch bei Gewinnung nachstehender Verbindungen gute Dienste: Benzoësäurephenyläther (85 pCt. der theoretischen Ausbeute), Essigsäurephenyläther (95 pCt. vom angewendeten Phenol), Phenylphosphat (mittels Phosphoroxchlorid), *p*-Nitrophenolbenzolsulfat (löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, von 82° Schmelzpunkt), *p*-Nitrophenolbenzoat (kleine farblose Nadeln von 142° Schmelzpunkt) und *o*-Nitrophenolbenzoat (monokline Prismen, von 55° Schmelzpunkt). Durch Einwirkung von einem Gemisch aus 2 Theilen rauchender Salpetersäure und 1 Theil Schwefelsäure auf Benzolsulfosäurephenyläther wurde *p*-Nitrophenylbenzolsulfat und, schwerer löslich in Alkohol, ein Trinitroderivat des Phenylbenzolsulfats erhalten, dessen Constitution nicht experimentel ermittelt wurde, aber der Formel  $C_6H_4(NO_2)SO_2 \cdot OC_6H_3(NO_2)_2$  entsprechend angenommen wird. — Wird zur Nitrirung des Benzolsulfosäurephenyläthers ein Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure angewendet, so scheidet sich das Produkt als Oel ab, welches nach einiger Ruhe zu sehr grossen Krystallen des *p*-Nitrophenylbenzolsulfats von 82° Schmelzpunkt erstarrt. Ein Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wirkt auf *p*-Nitrophenolbenzoat in demselben Sinne. Durch Reaction zwischen 1 Molekül Phenol und 2 Molekülen Benzolsulfosäurechlorid unter Mithilfe von Zink bei 60—70° während 4—5 Tagen wurde nach Lösen des öligen Produkts in Alkohol und wiederholte Behandlung mit Thierkohle ein bei 123° schmelzendes Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_5SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2C_6H_5$  erhalten, welcher hoffentlich durch Verseifung Oxyulfobenzid liefern wird.

Mylius.

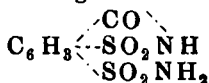
Ueber die Oxydation von Mesitylensulfamid von L. Hall und J. Remsen (*Amer. Chem. Journ.* 1880, 130). Mesitylensulfamid liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Mesitylensulfimid, das Anhydrid der Orthosulfaminmesitylensäure, Schmelzpunkt 262°; bei der Oxydation mit Permanganat neben diesem die Parasulfaminmesitylensäure. Diese Säuren sind auch von Jacobsen (*diese Berichte* XII, 604) erhalten worden. Verfasser haben nun ferner gefunden, dass sich in beiden Oxydationsprocessen und bei der Behandlung des Sulfimids mit Permanganat eine, in Wasser leichter lösliche, zweibasische Säure bildet, eine Sulfaminavitinsäure. In Uebereinstimmung mit Jacobsen haben die Verfasser gefunden, dass die Orthosäure, resp. das Sulfimid beim Schmelzen mit



Kalihydrat nicht Oxymesitylensäure, sondern die bei 166—167° schmelzende Mesitylensäure liefert.

Schotten.

Ueber  $\alpha$ -Toluoldisulfosäure und ihre Derivate von C. Fahlberg (*Amer. Chem. Journ.* 1880, 181). In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Claesson und Berg (*diese Berichte* XIII, 1170) hat der Verfasser gefunden, dass Toluolparasulfochlorid und Toluol-orthosulfochlorid bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei 140—150° dieselbe  $\alpha$ -Toluoldisulfosäure liefern, deren Chlorid bei 52° und deren Amid bei 186—187° schmilzt (siehe auch Blomstrand *diese Berichte* IV, 717). Das Amid geht bei der Oxydation mit neutraler Permanganatlösung in ein sogenanntes Sulfinid über



Dasselbe scheidet sich aus einer heissen wässrigen Lösung beim Erkalten als krystallinisches Pulver aus vom Schmelzpunkt 285°. Die wässrige Lösung hat saure Eigenschaften. Wird sie durch Carbonate neutralisirt, so bilden sich Salze der isolirt nicht existenzfähigen Disulfaminbenzoësäure. Ihr Aethyläther wird erhalten, wenn das Sulfinid mit absolutem Alkohol und trockenem Salzsäuregas behandelt wird; er erscheint, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 198—200°. — Neben dem Sulfinid entsteht bei der Oxydation Disulfobenzoësäure, die man auch durch Erhitzen des Sulfinids mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhält. Aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt erscheint sie in messbaren Krystallen. Sie löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser, nicht in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 285°. Wird das neutrale Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid und das resultirende Chlorid mit Ammoniak behandelt, so bildet sich wieder das Sulfinid. Bei längerem Kochen des Sulfinids mit verdünnter Salzsäure, wird Sulfaminsulfobenzoësäure gebildet, in welcher die Sulfogruppe zur Carboxylgruppe in der sogenannten Orthostellung stehen soll. Durch Schmelzen des Sulfinids, der Sulfaminsulfobenzoësäure oder der Disulfobenzoësäure mit Kalihydrat bei einer Temperatur unterhalb 250° erhält man Dioxybenzoësäure und Resorcin. Uebersteigt die Temperatur 250°, so ist Resorcin das einzige Produkt. Die Dioxybenzoësäure krystallisirt mit  $\frac{1}{2}$  Molecül aq., sie schmilzt bei 194°. Blomstrand (*diese Berichte* IV, 717) hat beim Schmelzen der Disulfobenzoësäure mit Kalihydrat nur die Dioxybenzoësäure, aber kein Resorcin erhalten.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mono-, Di- und Tribrombenzol von J. Herzig (*Monatshefte für Chem.* 2, 192). Verfasser hat das Verhalten gebromten Benzols gegen Schwefelsäure bei hoher Temperatur studirt. Kocht man Monobrombenzol ca. 8 Stunden

mit 10 Theilen englischer Schwefelsäure am Rückflusskühler, so entweicht reichlich schweflige Säure und das Reaktionsprodukt löst sich fast vollständig in Wasser auf. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether lässt sich der wässerigen Lösung eine Dibrombenzoldisulfonsäure entziehen, deren Kalium- und Baryumsalz analysirt wurden und die mit der von Lenz (*diese Berichte* VIII, 1069) beschriebenen symmetrischen Dibrombenzoldisulfonsäure 1, 3, 5 identisch zu sein scheint, während in der wässerigen Lösung eine Brombenzoldisulfonsäure in Lösung bleibt. Beim Erhitzen von *p*-Dibrombenzol mit Schwefelsäure am Rückflusskühler entstehen fast nur Tetrabrombenzol (1, 2, 4, 5) vom Schmelzpunkt 136—138° und Hexabrombenzol (Schmelzpunkt 306—308°), die durch Alkohol von einander zu trennen sind. Aus symmetrischem Tribrombenzol entsteht bei vierstündigem Erhitzen vorwiegend Hexabrombenzol. Es entstehen demnach stets bromreichere Benzolderivate, indem ein Theil des gebromten Benzols völlig zerstört wird (es entweicht während der Reaktion Kohlensäure) und das Brom in statu nascendi auf den anderen Theil der Substanz einwirkt. Tribromphenol wird bei vierstündigem Kochen mit Schwefelsäure vollständig zerstört, aus Tribrommesitylen werden bei gleicher Behandlung braune amorphe Massen erhalten.

Pinner.

**Electrolyse des Toluols** von Ad. Renard (*Compt. rend.* 92, 965). Verfasser hat, wie früher (*diese Berichte* XIII, 1991) das Benzol, so jetzt das Toluol der Electrolyse unterworfen und neben unverändertem Toluol Benzaldehyd und Phenose  $C_6H_6(OH)_6$  aufgefunden. Das Reaktionsprodukt wurde mit 3 Volumen Wasser versetzt, das aufschwimmende Oel destillirt und der hoch siedende Antheil mit Natriumbisulfatlösung versetzt, um das Bittermandelöl rein zu erhalten, Die wässerige Lösung wurde mit Kreide gesättigt, eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und nach Entfärbung mit Thierkohle mit ammoniakalischem Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag wurde darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in starkem Alkohol aufgenommen und die Lösung im Vacuum verdunstet. Es bleibt alsdann nach wiederholter Behandlung mit Thierkohle die Phenose als ziemlich stark braun gefärbte, amorphe, zerfliessliche Masse.

Pinner.

**Ueber die Verbindungen von Phtalsäureanhydrid mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen** von C. Friedel und J. M. Krafts (*Compt. rend.* 92, 833). Durch 2—3 stündiges Erhitzen eines Gemisches etwa gleicher Mengen Phtalsäureanhydrid, eines Benzolkohlenwasserstoffs und Aluminiumchlorids erhält man leicht die betreffende Verbindung, die man durch Kochen mit Wasser, Auflösen in Ammoniak und Fällen aus heisser verdünnter Lösung mit Salzsäure reinigt. Aus Benzol und Toluol gewinnt man in fast theoretischer Menge Benzoyl-

benzoësäure  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  und Toluylbenzoësäure  $C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , erstere identisch mit der von Zincke beschriebenen Orthobenzoylbenzoësäure, letztere Paratoluylbenzoësäure, da sie beim Schmelzen mit Kali glatt in Paratoluylsäure und Benzoësäure zerfällt. Versuche, diese Reaktion zu benutzen, um aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen die Carbonsäure der nächst höheren Reihe darzustellen, scheiterten an dem Umstande, dass bei den complicirter zusammengesetzten Derivaten des Benzols z. B. dem Darol, in der Kalischmelze Kohlensäure sich abspaltet und der Kohlenwasserstoff zurückgebildet wird. Genauer beschrieben sind Toluyl- und Duroylbenzoësäure. — *p*-Toluyl-*o*-benzoësäure  $C_{15}H_{12}O_3$ . Man setzt zu einem Gemenge von 200 g Toluol und 100 g Phtalsäureanhydrid in kleinen Portionen 150 g Aluminiumchlorid und unterstützt nur gegen Ende die unter Wärmeentwicklung sich vollziehende Reaction durch äussere Wärmezufuhr, um die Masse flüssig zu erhalten. Alsdann trägt man das Produkt allmählich in viel Wasser ein und krystallisirt die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse aus heissem Toluol um. Man erhält ca. 100 g Ausbeute an reiner Substanz. Die bei  $100^\circ$  getrocknete Säure schmilzt bei  $146^\circ$ , aber schon, ebenso wie die meisten ihrer unlöslichen Salze, unter kochendem Wasser, ist sehr wenig in kochendem, noch weniger in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aceton, Aether, leicht in kochendem Benzol und Toluol löslich und krystallisirt daraus mit 1 Molekül Wasser in kleinen sehr glänzenden Prismen, die etwas oberhalb  $100^\circ$  schmelzen, indem sie dabei allmählich wasserfrei werden. Ihre Salze bilden meist mikroskopische Krystalle. Das Kalium-, Natrium- und Calciumsalz sind sehr leicht löslich, das Baryumsalz,  $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$  ist schwer löslich, das Cadmiumsalz,  $(\frac{1}{2}H_2O)$ , bildet spitze Prismen, das Kupfersalz,  $(4H_2O)$ , lange Blätter, das Silbersalz, feine, unter Wasser nicht schmelzende Nadeln. Der Methyläther bildet kurze, bei  $53^\circ$  schmelzende Prismen, der Aethyläther schmilzt bei  $68-69^\circ$ . Beim Schmelzen mit 5—6 Theilen Kali bei  $300^\circ$  liefert das Natronsalz lediglich Benzoësäure und Paratoluylsäure, durch Sublimation oder durch Wasser von einander zu trennen. — Duroylbenzoësäure,  $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H(CH_3)_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , in derselben Weise dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt bildet farblose, oberhalb  $260^\circ$  schmelzende Krystalle, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Toluol. Die Säure selbst schmilzt nicht unter Wasser, wohl aber die Mehrzahl ihrer Salze. Das Kalium- und Natriumsalz sind leicht in Wasser löslich, das Ammoniumsalz krystallisirt in Nadeln, das Baryumsalz,  $(C_{18}H_{17}O_3)_2Ba + H_2O$ , ist ein sehr wenig löslicher Niederschlag, das Calciumsalz enthält  $1H_2O$

und ist schwer löslich, das Blei-, Silber- und Kupfersalz sind schwer löslich und schmelzen nicht unter Wasser.

Pinner.

Ueber zimmtsauren Baryt und zimmtsauren Kalk von O. Rebuffat (*Gazz. chim.* XI, 165—167). Der zimmtsaurer Kalk soll nach einigen Angaben mit 3, nach andern mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser krystallisiren. Die erste Angabe fand der Verfasser bestätigt. Dagegen fand er im zimmtsauren Baryt nicht, wie die Lehrbücher angeben, ein, sondern zwei Moleküle Krystallwasser, welche bei  $130^{\circ}$  entweichen.

Myljus.

Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums von A. Renard (*Compt. rend.* 92, 887). Verfasser hat früher (*diese Berichte* XIII, 2000) unter den Destillationsprodukten des Colophoniums ein Hepten,  $C_7H_{12}$ , aufgefunden. Durch weitere Fraktionirung ist es ihm gelungen, zwei neue Produkte zu isoliren, das eine bei  $154^{\circ}$  siedend, anscheinend ein Gemenge von  $C_{10}H_{16}$  und  $C_{10}H_{18}$ , das andere bei  $170$ — $173^{\circ}$  siedend, ebenfalls  $C_{10}H_{16}$ . Letzteres ist eingehender untersucht worden. Es ist linksdrehend, absorbirt Sauerstoff mit grösserer Geschwindigkeit als Terpentinöl, giebt mit Salpetersäure und Alkohol in Berührung kein krystallisirtes Hydrat, wird durch gewöhnliche Salpetetersäure, die erst bei etwa  $80^{\circ}$  einwirkt, in Nitrotoluylsäure, Oxalsäure und eine syrupförmige Säure übergeführt, giebt in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gesättigt nur zum Theil ein festes Dichlorhydrat,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ , welches aus Alkohol in grossen, perlmutterglänzenden, bei  $49^{\circ}$  schmelzenden Blättern krystallisirt, ebenso nur zum Theil, wenn es in ätherischer Lösung vorsichtig mit ätherischer Bromlösung zusammengebracht wird, ein Tetrabromid,  $C_{10}H_{16}Br_4$ , welches farblose, bei  $120^{\circ}$  schmelzende Krystalle bildet. Lässt man den Kohlenwasserstoff dagegen mit überschüssigem Brom mehrere Tage am Licht stehen, so erhält man die Verbindung  $C_{10}H_{12}Br_4$  als dicke, orangerothe Flüssigkeit. Bei der Behandlung mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure löst es sich zum Theil unter Entwicklung von schwefeliger Säure und Bildung von Cymolsulfonsäure, deren Baryumsalz,  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$ , dargestellt wurde. Behandelt man den Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{16}$ , mit  $\frac{1}{10}$  seines Volumen Schwefelsäure, so erhält man bei der Destillation des ungelösten Theils eine bei  $170$ — $180^{\circ}$  siedende Fraktion und eine oberhalb  $300^{\circ}$  siedende. Die hoch siedende Fraktion kocht nach der Rektifikation über Natrium bei  $305$ — $310^{\circ}$ , ist wenig veränderlich an der Luft und besitzt die Zusammensetzung  $C_{20}H_{32}$ . Die niedrig siedende Fraktion liefert nach dreimaliger Behandlung mit Schwefelsäure neben etwas Cymol einen bei  $171$ — $173^{\circ}$  siedenden inactiven Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{16}$ , der durch kalte Schwefelsäure nicht angegriffen wird, Sauerstoff etwa dreimal so langsam absorbirt als Terpentinöl, in ätherischer Lösung sich nicht mit Brom verbindet, durch unver-

dünntes Brom erst oberhalb  $0^{\circ}$  in dieselben Produkte übergeführt wird, wie der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, durch Salpetersäure erst bei  $100^{\circ}$  zu Nitrotoluylsäure und Oxalsäure oxydirt wird und durch gewöhnliche Schwefelsäure bei  $100^{\circ}$ , durch rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Cymolsulfosäure verwandelt wird.

Pinner.

**Ueber das Alkaloïd des Piturie-Baumes von Liversidge** (*Chem. News* 43, 124). In dem Piturie-Baume (*Duboisia Hopwoodii* oder *Duboisia Piturie* Bankroft), einer zu der Familie der Solanaceen gehörigen, in Südastralien wachsenden Pflanze, deren Blätter von den dortigen Wilden ähnlich wie der Betel bei den Malayen gekaut wird, findet sich ein Alkaloïd, das sich aus den Zweigen und Blättern durch siedendes mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser ausziehen lässt. Der Extrakt wird durch Eindampfen concentrirt und mit Aetznatron destillirt. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, im Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das Alkaloïd mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrom abdestillirt, dann die Destillation im Schwefelsäurebad 6 Stunden lang bei  $140^{\circ}$  und zuletzt über blosser Flamme fortgesetzt, bis alles Alkaloïd übergegangen ist. Dabei steigt die Temperatur auf  $243^{\circ}$ . Man erhält etwa 1—2 pCt. Die Pituriepflanze enthält kein nicht flüchtiges Alkaloïd. Frisch dargestellt ist das Pituriealkaloïd eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft, besonders am Sonnenlicht rasch gelb und später braun wird. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Sein Geruch ist, so lange es noch frisch und farblos ist, ähnlich dem des Nicotins, später gleicht er mehr dem des Pyridins. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und giebt mit Salzsäure dicke Nebel. Seine Dämpfe greifen die Schleimhäute mächtig an. Der Geschmack ist scharf, stechend. Es neutralisirt Säuren vollkommen, doch werden die Lösungen der neutralen Salze beim Verdampfen sauer. Nur mit Oxalsäure liefert es ein krystallisirtes Salz. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Alkaloïd in der Kälte langsam, in der Wärme sofort braun gefärbt. Mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Kaliumbichromatpulver wird die Lösung erst rothgelb dann dunkelbraun und zuletzt grün. Gegen Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure und Wolframsäure verhält es sich wie Nicotin. Salzsäure und Salpetersäure geben in der Kälte keine Farbenreaktion, in der Wärme tritt eine röthliche resp. gelbe Färbung ein. Die Analysen führten zu der Formel  $C_6H_8N$ . <sup>Will.</sup>

**Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde von J. Loewe** (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 208). Der Verfasser hat versucht die Natur der Eichenrindengerbsäure näher aufzuklären und hat gefunden, dass dieselbe kein Glukosid ist. Sie tritt in der Eichenrinde in 2 Formen

auf, einer in Wasser leicht löslichen und einer darin schwer löslichen. Ersterer giebt er die Formel  $C_{28}H_{28}O_{14} \cdot H_2O$ , letzterer  $C_{28}H_{24}O_{12}$ . Beide gehen bei der Einwirkung verdünnter Säuren unter Austritt von Wasser in Eichenroth  $C_{28}H_{22}O_{11}$  über. (Hierzu vergl. Etti, *diese Berichte* XIV, 998.)

WIII.

### Physiologische Chemie.

Ueber die Herkunft des Hypoxanthins in den Organismen von A. Kossel (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 152). Wie früher (*Zeitschr.* III, 284 u. IV, 292) aus dem Nuclein der Hefe, so hat Verfasser jetzt aus Eiter-Nuclein und aus Nuclein, welches aus den rothen Blutkörperchen einer Gans stammte, durch anhaltendes Kochen mit Wasser Hypoxantin erhalten. Durch 40stündiges Kochen des Eiter-nucleins gingen 52 pCt. der angewandten Menge in Lösung. Die Lösung enthielt 80.3 pCt. der Gesamtphosphorsäure im freien Zustand abgespalten; die Menge des gebildeten Hypoxanthins, als salpetersaures Hypoxanthin-Silberoxyd gewogen, betrug 1.03 pCt. des zersetzten Nucleins. Das Nuclein aus den Blutkörperchen ergab bei der gleichen Behandlung folgende Werthe in Procenten ausgedrückt:

Gesamtphosphorsäure . . . . .	20.5
In freiem Zustand abgespaltene . . . . .	16.6
Unlöslicher Theil der Spaltungsproducte . . . . .	40.0
Durch Alkohol fällbarer Theil der gelösten Producte	20.6
In Alkohol löslicher Theil (incl. Hypoxanthin) . . .	19.3
Hypoxanthin 2.64 pCt., d. i. 14.3 g. Nuclein gaben 0.402 g Hypoxanthin-Silbernitrat.	

Man hat die Eiweisskörper als diejenigen Substanzen bezeichnet, aus denen innerhalb der Organismen das Hypoxanthin gebildet werde. Diese Annahme glaubten Salomon <sup>1)</sup> und Chittenden <sup>2)</sup> experimentell bestätigt zu haben, als sie aus Fibrin durch verschiedene chemische Einwirkungen Hypoxanthin darstellten. Verfasser glaubt aber, dass dieses Hypoxanthin aus einer unvermeidlichen Verunreinigung des Fibrins mit weissen Blutkörperchen herrührte, welche, wie alle lebenskräftigen Zellen, Nuclein enthalten.

Schotten.

Ueber die Abspaltung von Brom aus gebromten aromatischen Verbindungen im Organismus von E. Steinauer (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 211). Mit Rücksicht auf eine Bemerkung von C. Preusse (*Zeitschr.* V, 64) macht der Verfasser unter Anführung

<sup>1)</sup> *Zeitschr. Physiol. Chem.* II, 88, *diese Berichte* XI, 574, XII, 95, XIII, 1160.

<sup>2)</sup> Untera. aus dem phys. Institut zu Heidelberg II, Heft 4.

der betreffenden Stelle (*Virchow's Archiv* Bd. 59, p. 110) geltend, dass nach seinen Versuchen Brombenzol und brombenzoësaures Natron im Organismus nicht so umgesetzt werden, dass das Brom im Harn ohne vorherige Veraschung nachzuweisen wäre.

Schotten.

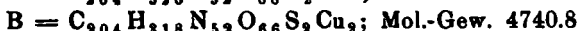
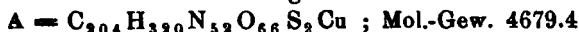
Ueber den Einfluss diastatischer Fermente auf Stärke, Dextrin und Maltose von v. Mering (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 185). Verfasser zieht aus seinen Versuchen folgende Schlussfolgerungen: Aus Stärke bildet sich unter dem Einfluss von Speichel oder Diastas anfangs ausser Dextrin nur Maltose. Bei längerer Einwirkung dieser Fermente auf Amylum tritt als secundäres Product, d. h. durch Spaltung von Maltose, Traubenzucker auf. Maltose wird in kurzer Zeit (ca. 2 Stunden) weder durch Diastas noch durch Speichel nachweisbar verändert. Sowohl Speichel wie Malzferment verwandeln bei langer Einwirkung Maltose in Traubenzucker. Weder bei der Fäulniss, noch bei der Gährung von Maltose lässt sich Glucose nachweisen. Bei der Einwirkung von Diastas oder Speichel auf Amylum entstehen zwei verschiedene Dextrine, von denen das eine durch genannte Fermente angegriffen wird, das andere nicht. Lässt man Speichel oder Malzferment auf das Dextrin, welches durch Fermente verändert wird, einwirken, so entsteht Maltose und als secundäres Product Traubenzucker.

Schotten.

Untersuchungen über die Kupferverbindungen des Albumins von E. Harnack (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 198). Fällt man eine neutrale Hühnereiweisslösung durch die Lösung eines einfachen Kupfersalzes, nimmt den gut ausgewaschenen Niederschlag, um ihn von der noch anhaftenden, etwa 1 pCt. betragenden Menge Asche zu befreien, in kohlen-saurem Natron auf, filtrirt und fällt das Albuminat durch vorsichtigen Säurezusatz wieder aus und wiederholt auch nöthigenfalls diese Operation, so erhält man Albuminate, die entweder 1.35 oder 2.64 pCt. Kupfer enthalten. Niemals hat der Verfasser — und er hat 18 Bestimmungen mitgetheilt — Gemenge der beiden Verbindungen erhalten. Die Bedingungen des Entstehens der einen oder der andern Verbindung hat er aber bis jetzt nicht feststellen können. Die beiden Albuminate ergaben weiter die folgenden Werthe als Mittel mehrerer übereinstimmender Analysen:

A		B	
Cu	1.35	Cu	2.64
C	52.50	C	51.43
H	7.00	H	6.84
N	15.32	N	15.34
S	1.23	S	1.25

Daraus berechnen sich die folgenden Molekularformeln:



mithin für das Eialbumin die Formel  $C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$ . — Zu dieser Formel stimmen auch die für das Platinalbuminat von Fuchs (*Ann.* 151, 372) und von Commaille (*mon. scient.* Oct. 1866) gefundenen Platinprocente 8.1 resp. 8.02.

Schotten.

**Ueber eine Zellenhefe, welche kein invertirendes Ferment absondert** von E. Roux (*Bull. soc. chim.* 35, 371—373). Der neue Hefepilz, welchen Verfasser auf spontan veränderter Glycose auffand, entwickelt sich durch Sprossung u. a. w. wie gewöhnliche Bierhefe, von welcher sie sich aber durch rundliche Form und geringeren Durchmesser der Kügelchen (nicht über 0.0045 mm) unterscheidet.

In glycosehaltigen Flüssigkeiten (Bierwürze) ruft sie, und zwar am besten bei 30—35°, schnelle und vollkommene Alkoholgährung hervor, indem sie sich entwickelt und einen Bodensatz wie Bierhefe entstehen lässt. Bemerkenswerth ist, dass sie in Rohrzuckerlösung ebenso in Milchzuckerlösung sich, wenn auch langsam, entwickelt, aber keine Gährung hervorruft: durch Säure invertirter Rohrzucker gährt dagegen sofort. Wie gewöhnliche Hefe lebt und entwickelt sich die neue Art auch in zuckerfreien Medien, z. B. in Bierhefeinfusion; dabei giebt sie schliesslich einen beträchtlichen Bodensatz.

Auch darin stimmt sie mit gewöhnlicher Hefe überein, dass sie nach vollendeter alkoholischer Gährung in der lufthaltigen Flüssigkeit mit der rundlichen Form in verlängerte, verzweigte Gebilde übergeht, welche in zuckerhaltige Flüssigkeiten eingesät wieder die ursprüngliche Gestalt annehmen und Gährung hervorrufen. Gabriel.

**Ueber die Farbstoffe des menschlichen Urins und die Darstellung von Urobilin** von Charles A. Mac Munn, mitgetheilt von A. Gamgee (*Royal soc.* 206, 11). **Weitere Untersuchungen über die Farbstoffe des menschlichen Urins und ihre künstliche Darstellung aus Bilirubin und Hämatin** von Charles A. Mac Munn, mitgetheilt von Michael Foster (*l. c.* 208; 31, 206—237). Verfasser fällt den Harn durch neutrales und basisches Bleiacetat, zerlegt die vereinigten Niederschläge mit Schwefelsäure und Alkohol, schüttelt mit Chloroform, verdunstet letzteres, nimmt den Rückstand von neuem mit Chloroform auf und wiederholt diese Operation mehrmals. Dieses Verfahren der Urobilindarstellung, welches sich eng an die von Scherer und von Jaffé (*Virchow's Archiv* 47, 405) befolgten Methoden anschliesst, liefert ein schwefelsäurehaltiges Präparat; wird statt der Schwefelsäure Salzsäure angewandt, so erhält man eine Salzsäureverbindung. Verfasser begreift unter dem Namen Urobilin verschiedene Körper, welche er als Oxydationsstufen des Bilirubin ( $C_{32}H_{36}N_4O_6$  Staedeler, Maly) ansieht, und welche er sämmtlich nach demselben Verfahren aus dem Harn darstellt.



1) Febriles Urobilin, Urobilin (Jaffé), Hydrobilirubin ( $C_{32}H_{40}N_4O_7$ ) (Maly), ein braunrother amorpher Körper, der reichlich im Harn Fiebernder vorkommt. Ist durch den Absorptionsstreif  $\gamma$  bei  $F$  (Wellenlänge nach Mac Munn 507—479 Millionstel Millimeter, übrigens mit der Concentration der Lösung in der Breite wechselnd, charakterisirt, welcher auf Zusatz von Natronlauge rothwärts rückt ( $\delta$  517—502). Ausser diesem bekannten Streifen zeigt nach Verfasser die ätherische Lösung zwei schwächere Streifen beiderseits  $D$  (604—592 resp. 568—552). Ammoniak macht den Streifen  $\gamma$  verschwinden und lässt statt der beiden bei  $D$  ein neues Band auftreten (592—564). Dieses Pigment hält Verfasser für ein Oxydationsproduct des Bilirubin, trotzdem Maly (*Medic. Centralbl.* 1871, 54, *Ann. Chem.* 163, 77) dasselbe durch Einwirkung von Natriumamalgam und darauf folgende Anwendung von Salzsäure darstellte; Mac Munn erhielt es auch bei Ersatz des Natriumamalgam durch Natronlauge. Verfasser verfolgte das Auftreten und schliessliche Schwinden der localen Absorptionserscheinungen bei intensiver Oxydation des Bilirubins mittelst verschiedener Agentien. Das Urobilin, welches sich spectroscopisch in der Galle nachweisen lässt (Jaffé, *Medic. Centralbl.* 1863, 241) und nach Verfasser wahrscheinlich allen Thieren mit Gallenblase zukommt, steht dem „febrilen Urobilin“ sehr nahe.

2) Normales Urobilin, gelbbraunes Pigment, in geringer Menge aus normalem Harn erhältlich. Das Absorptionsband bei  $F$  ist weniger scharf (im allgemeinen 507—482) und verschwindet auf Alkalizusatz. Alkalien färben die Lösung dieses Pigments mehr roth, während sie die des „febrilen Urobilins“ mehr gelb färben. Das Absorptionsband bei  $F$  ist weniger scharf (im allgemeinen 507—482) und verschwindet auf Alkalizusatz. Wird die alkoholische Lösung mit Chlorzink versetzt, so tritt rothe Färbung ein, und jetzt färbt Alkali gelb, während zugleich der Absorptionsstreif  $\delta$  des „febrilen Urobilins“ hervortritt, ein Verhalten, welches mit der von Heynsius und Campbell (*Medic. Centralbl.* 1872, 696) gegebenen Beschreibung des Choletelin übereinstimmt, mit welchem es Verfasser auch für im wesentlichen identisch hält<sup>1)</sup>. Das „normale Urobilin“ wird auch durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf saure alkoholische Lösung von Hämatin erhalten. Es kann andererseits in „febriles Urobilin“ übergehen, wenn es in weingeistiger Lösung längere Zeit bei mässiger Wärme mit Natriumamalgam behandelt und dann mit Schwefelsäure angesäuert wird.

<sup>1)</sup> Gegen die von H. und C. (Pflüger's Archiv 4, 497), sowie von Stokvis (*Med. Centralbl.* 1878, 211, 449) behauptete Identität von Hydrobilirubin und Choletelin ( $C_{26}H_{19}N_2O_6$ , Maly) siehe die Ausführungen von Jaffé (*Med. Centralblatt* 1868, 241), Maly (*Med. Centralbl.* 1875, 321 und Vierordt (*Zeitschr. f. Biologie* 10, 21, 399).

3) Intermediäre Urobiline in ihren Eigenschaften zwischen obigen beiden Pigmenten stehend.

Im Urin kommt ferner vor:

4) Urohämatin. Der dunkel rothgelbe Harn bei subacutem Rheumatismus zeigte ein dunkles Band: 507—480, nach Zusatz von Natronlauge: 513—491. Die nach obigem Verfahren gewonnene Lösung in Chloroform oder Alkohol zeigte das Band bei *F* (507 bis 484) und ausserdem je zwei Bänder zwischen *C* und *D* und zwischen *D* und *E*; Alkalien verschoben alle Bänder ein wenig rothwärts. Das stark braun gefärbte Pigment ist löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Es kann durch Reduction aus Hämatin erhalten werden, entweder durch Einwirkung von Zink auf die Lösung in schwefelsäurehaltigem Alkohol oder durch die von Natriumamalgam auf die Lösung in Chloroform, (vgl. Hoppe Seyler, *diese Berichte* VII, 1065). Aus Bilirubin scheint es nicht erhältlich. In Bezug auf die Entstehung des Urohämatins im Thierkörper giebt Verfasser für die Galle von Mensch, Schaf, Ochs, Krähe einen Gehalt an Hämatin an, für die von Meerschweinchen und Kaninchen das Vorkommen von Hämochromogen.

5) Urolutein (Thudichum). Darstellung wie oben. Braunes Pigment, hat zwei Absorptionsstreifen, einen zwischen *b* und *D*, einen zwischen *b* und *F*; letzterer wandert nicht auf Zusatz fixer Alkalien, wird durch Ammoniak nicht zum Verschwinden gebracht und durch Säuren nicht verstärkt. Das Blutserum zeigt nur ein Absorptionsband bei *F* (504—480), nach Verfasser dem Choletelin zukommend; *Maly Ann. Chem.* 163, 77 schrieb es dem Hydrobilirubin, Thudichum dem Lutein (*diese Berichte* 2, 63) zu. (Uebereinstimmend mit Thudichum constatirte Mac Munn dagegen im Hühnereweiss die beiden Streifen des Lutein, welche auch gewisse Gallensteine lieferten.) Das Choletelin des Serum geht nach Verfasser theilweise unverändert in den Harn über, theilweise wird es in den Nieren zum Chromogen des „normalen Urobilin“ oder auch zu dem des „febrilen Urobilin“, welches Jaffé kennen lehrte, reducirt; das Urobilin selbst wird oft durch die zum Nachweis dienenden Reagentien erst aus dem Chromogen gebildet, was bei Salkowski's Verfahren (*diese Berichte* XIII, 823) ausgeschlossen scheint. Das Original, welchem Spectraltafeln beigegeben sind, enthält viele, hier übergangene, Details.

Hortler.

Ueber den Einfluss des Tetanus der Muskeln auf die in ihm enthaltenen Säuren von Joseph W. Warren (*Pflüger's Archiv* 24, 391—406). Verfasser bestimmt die Menge der (gebundenen und freien) in Aether löslichen Säuren (im wesentlichen Milchsäuren), indem er die in Kältemischung aufbewahrten Muskeln mit absolutem

Alkohol-extrahirt, den alkoholischen Auszug mit Schwefelsäure schwach ansäuert, auf 70—80° erwärmt, filtrirt, das Filtrat mit Aetzbaryt übersättigt, nach Einleiten von CO<sub>2</sub> eindampft, mit Aether auszieht und den mit Wasser verdünnten Aetherrückstand titirt. Gegenüber den gelähmten oder ruhenden zeigten die durch directe oder indirecte faradische Reizung tetanisirten Muskeln stets eine Verminderung der fixen Säuren des Aetherextracts, welche nicht etwa durch eine Zunahme der flüchtigen Säuren compensirt wurde, z. B.

Versuchsnummer	Zustand der Muskeln	Menge der Fleischsäure	Verhältnisse
I.	a ruhend	0.119 pCt.	1 : 0.647
	b tetanisirt	0.077 -	
V.	a gelähmt	0.1306 -	1 : 0.52
	b tetanisirt	0.0683 -	
VII.	a ruhend	0.0485 -	1 : 0.596.
	b gelähmt	0.0289 -	

In Versuch VIII, wo durch Anwendung von 87 pCt. Alkohol vollständigere Extraction erzielt wurde, fand sich das Verhältniss 1 : 0.805. Die Versuche an Kaninchen (I, V, VIII) wurden bei erhaltener Blutcirculation angestellt, die an Fröschen (VII) bei Ausschluss derselben. Obige Resultate stimmen gut zu den Milchsäurebestimmungen Astaschewsky's (*diese Berichte* XIII, 2237). Herter.

Berichtigung zur Arbeit von Külz und Bornträger: Ueber die elementare Zusammensetzung des Glycogen von M. Abeles (*Pflüger's Archiv* 24, 485—488). Verfasser rechtfertigt seine Analysen von Glycogenbaryt (*Wien. med. Jahrb.* 1877, 4), dem er die Formel C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>Ba beilegt, auf Grund der Zahlen C 33.51 bis 33.74 pCt. (ber. 33.80), H 4.93—5.0 (ber. 4.70), Ba 19.65—21.52 (ber. 21.44) gegen die Angriffe von Külz und Bornträger (*diese Berichte* XIV, 274). Auch wird die l. c. angegebene Darstellungsmethode für Glycogen aufrecht erhalten: das kochende Colat der Leber wird mit der zur Abscheidung des Eiweiss eben genügenden Menge gesättigter Chlorzinklösung versetzt, filtrirt, dann das Glycogen mit schwach salzsäurehaltigem ca. 60 pCt. Alkohol kalt gefällt und auf dem Filter erst mit dem angesäuerten Alkohol, dann mit reinem, immer stärkerem, zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Herter.

Beiträge zur Lehre von der Arsenikwirkung auf den thierischen Organismus von G. Dogiel (*Pflüger's Archiv* 24, 328—347, 1881). Arsenigsäureanhydrid fällt Eiweisslösungen nicht in der Kälte (beim Kochen coagulirt das Eiweiss wie in arsenfreien Flüssigkeiten) es ist auch ohne Einwirkung auf Blut. Arsensäure dagegen löst die Blutkörperchen und zersetzt das Hämoglobin, besitzt

also volle Säurewirkung; Eiweisslösungen fällt sie nicht, beim Kochen entsteht eine geléartige Masse, welche im Wasser und Alkohol (70° Tralles) besonders beim Erwärmen löslich ist, nach G. Dogiel wahrscheinlich ein Acidalbumin der Arsensäure. Dogiel ist eher geneigt, die giftige Wirkung des Arseniks durch die Bildung von Eiweissverbindungen zu erklären (*Liebig*) als sich den Binz'schen Anschauungen (*diese Berichte* XII, 2199) anzuschliessen, dessen Versuch über das Ineinanderübergehen der verschiedenen Oxydationsstufen des Arsens er theils mit negativem, theils mit zweifelhaftem Erfolge wiederholt hat. Wurde Hunden arsenige Säure in den Magen oder in das Blut eingebracht, so liess sich meist in dem aus dem Blute derselben dargestellten Dialysat Arsen nachweisen und zwar nur in Form von arseniger, nicht von Arsensäure. Auch fand Dogiel die eingeführte  $As_2O_3$  in der Galle und in der Pericardialflüssigkeit unverändert wieder. Bei drei Hunden, welche nach Einbringung von 0.5 g arseniger Säure in den Magen nach 1—1½ Stunden starben, ergaben Glinisky's Bestimmungen den Gehalt der Leber an Arsenigsäure zu 0.3492 resp. 0.29025 und 0.4488 pro Mille. In letzterem Falle geschah die Untersuchung des sehr gut erhaltenen Cadavers erst drei Monate nach dem Tode.

Herter.

### Analytische Chemie.

**Phenol oder Carbonsäure: Qualitative und quantitative Bestimmungen** von E. Waller (*Chem. News* 43, 150). Zusammenstellung bereits bekannter Methoden.

Mylius.

**Über die Abscheidung von Schwefelkohlenstoff aus Handelsbenzol** von Benj. Nickels (*Chem. News* 43, 148). Empfehlung der Xanthogenreaction.

Mylius.

**Sehr empfindliche Methode zur Nachweisung von Fuchsin in Wein** von F. König (*Gazz. chim.* XI, 82—84). Siehe *diese Berichte* XIII, 2263.

**Ueber ein Mittel, die Verbreitung des Schwefelkohlenstoffs im Erdreich zu studiren**, von F. König (*Gazz. chim.* XI, 57—67). Der Verfasser beschreibt einen Apparat, welcher gestattet, Luft aus dem Erdboden zu saugen und mit Hilfe von Triäthylphosphin mikrochemisch qualitativ auf Schwefelkohlenstoffgehalt zu untersuchen. Die Methode, deren Vorzug es ist, viele Versuche in kurzer Zeit ausführen zu können, hat vornehmlich Interesse für die von der Phylloxera heimgesuchten romanischen Länder.

Mylius.

**Untersuchung des Weins auf Campecheholz** von A. Pizzi (*Gazz. chim.* XI, 120—124). Um Campecheholzauszug im Wein aufzufinden genügt folgendes Verfahren: 20 Cc Wein werden mit 2 g Brausteinpulver geschüttelt und filtrirt, das Filtrat wird mit ein wenig Zink und Salzsäure reducirt und dadurch Hämatoxylin zurückgebildet, welches die an ihm bekannten Reactionen besitzt.

Mylius.

**Das Spectroscop in seiner Anwendung zur Untersuchung von Rothweinen auf Anilinfarben** von J. Macagno (*Gazz. chimic.* XI, 114—120 und *Chem. News* 43, 169). Der Verfasser schüttelt die zu untersuchenden Weine mit Essigäther aus und untersucht diesen spectroscopisch auf Rosanilin, Safranin und Methylviolet.

Mylius.

**Eine zeitsparende Modification der Phosphorsäurebestimmung durch Molybdän** von A. Atterberg (*Landw. Versuchsstat.* 26, 423—428). Der Verfasser liefert experimentell den Beweis, dass durch blosses Aufkochen der mit salpetersaurer Molybdänsäurelösung versetzten Phosphorsäurelösung letztere vollständig ausgefällt wird, das lange Degiriren bei 30—60° also umgangen werden kann. Auch durch Anwendung von Molybdänsäurelösung, welche soweit neutralisirt ist, dass sie auf 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  2 Mol.  $\text{HNO}_3$  enthält, kann man dasselbe schon in der Kälte erreichen. Der erste Weg jedoch ist vorzuziehen.

Mylius.

**Ueber die Bestimmung des Baryums als Chromat** von H. N. Morse (*Americ. Chem. Journ.* 2, 176). Der Verfasser veröffentlicht seine (noch nicht abgeschlossenen) Versuche über die Brauchbarkeit der von F. Frerichs (*diese Berichte* VII, 800. 956) angegebenen Methode zur Bestimmung des Baryums neben Strontium Calcium und Magnesium und sieht als Resultat seiner Arbeit die wohlbekannt Thatsache hervorgehen, dass die Fällung des Baryums mittels Kaliumchromat bei Gegenwart von Essigsäure nahezu, wenn nicht ebenso vollständig sei als mit Schwefelsäure und dass, wenn der Niederschlag statt mit reiner Essigsäure mit Essigsäure, die etwas Kaliumchromat enthält, ausgewaschen wird, die Möglichkeit der Trennung des Baryums von den genannten alkalischen Erden wahrscheinlich (sic!) sei.

Schertel.

**Kurze Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Chloride im Harn** von C. Arnold (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 81). Verfasser macht die Volhard'sche Methode (*Ann. Chem.* 190, 1) dadurch zur direkten Bestimmung der Chloride im Harn brauchbar, dass er die, das Erkennen der Farbenreaction beeinträchtigende, organische Substanz zuvor durch Kaliumpermanganat zerstört. Er verfährt dabei folgendermaassen: In einem 100 ccm-Kölbchen werden 20 ccm Harnbaryt, entsprechend 10 ccm Harn, mit 10—15 Tropfen Salpetersäure versetzt, hierauf 2 ccm Eisenammoniakalaunlösung und 3—4 Tropfen

einer Kaliumpermanganatlösung (1 : 30) zugesetzt. Nach mehrmaligem Umschwenken des Gefässes ist die beim Versetzen des Harnbaryts mit Eisenlösung' entstandene, meist blutrothe Farbe in weingelbe Farbe übergegangen. Hierauf lässt man unter Umschwenken Silberlösung zufließen. Der flockige Niederschlag setzt sich ziemlich gut ab und man kann leicht erkennen, ob ein an der Wandung des Kölbchens herabfließender Tropfen noch eine weitere Fällung erzeugt. Dann füllt man bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf und filtrirt 50 ccm durch ein trockenes Filter in ein Maassfläschchen. Diese 50 ccm giesst man in ein Becherglas, spült mehrmals mit destillirtem Wasser aus und titrirt mit Rhodanlösung den Ueberschuss von Silbernitrat. Die Resultate stimmen mit denen, welche man nach Veraschung des Harns erhält, genau überein, während man nach der Mohr'schen Methode etwas zu hohe Zahlen erhält.

Schotten

Ueber die Bestimmung des organischen Kohlenstoff und Stickstoff gleichzeitig mit der Salpetersäure bei der Analyse von Wässern von M. W. Williams (*Chem. soc.* 1881, 144—149). Die Frankland'sche Methode der Bestimmung des organischen Stickstoffs und Kohlenstoffs im Wasser (Abdampfen unter Zusatz von Schwefligsäure, Verbrennen des Rückstandes mit Kupferoxyd unter Vorlegung von Kupfer im Vacuum und volumetrische Analyse der gebildeten Gase) leidet an manchen Unzuträglichkeiten, welche die anzuwendende Schwefligsäure mit sich bringt. Um dieselben zu vermeiden empfiehlt der Verfasser, nach der von ihm angegebenen Methode (*diese Berichte* XIV, 1014) die vorhandenen Stickstoffoxyde durch verkupfertes Zink zu reduciren, das gebildete Ammoniak durch Destillation event. unter Zusatz von etwas Kalk abzuscheiden und im Destillat colorimetrisch zu bestimmen, den Retortenrückstand mit Phosphorsäure anzusäuern, zur Trockne zu verdampfen und im Uebrigen nach Franklands Vorschrift zu verfahren. Man hat dadurch den Vortheil, dass man nach geschehener colorimetrischer Ammoniakbestimmung ausser dem mit Kohlenstoff verbundenen Stickstoff auch die Menge des als Säuren vorhandenen Stickstoffs erfährt.

Mylus

Ueber die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid von Zuckschwerdt und West (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 185). R. Tatlock hat in einem Circular an die Kalisalzfabrikanten Deutschlands folgende Methode zur Bestimmung des Kaligehaltes der Kalisalze empfohlen. 35 g der Probe werden in Wasser gelöst, filtrirt und auf 500 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit 30 ccm einer Platinchloridlösung versetzt, welche in 100 ccm 7 g Platin enthält. Dann wird im Wasserbad fast zur Trockne verdampft, einige Tropfen Wasser zugefügt, abermals verdampft, der Niederschlag unter Umrühren mit 2 ccm Platinchloridlösung versetzt, gut umgerührt, filtrirt, mit 1 ccm der Platinchlorid-

lösung und dann mit möglichst wenig Alkohol von 95 pCt. ausgewaschen. Das Filter wird dann bei 100° getrocknet, der Niederschlag in eine kleine Platinschale gebracht und gewogen, das Filter aber an dem noch Spuren des Niederschlags anhaften, wird eingäschert der Rückstand  $Pt + 2KCl$  gewogen auf Kaliumplatinchlorid berechnet und zu der schon gefundenen Menge addirt. Die Verfasser haben diese Methode genau geprüft und gefunden, dass dieselbe stets Resultate liefert, welche um 0,35 pCt. zu niedrig sind. Der Grund liegt in der Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Platinchloridlösung und in einem Verlust an Chlorkalium, der beim Verbrennen des Filters entsteht, und von der Menge des am Filter haftenden Niederschlags abhängig ist. Andre Uebelstände der Methode sind noch: Der kolossale Ueberschuss von Platinchlorid den Tattlock empfiehlt, die Schwierigkeit genau 10 ccm einer Lösung von 35 g in 500 ccm abzumessen, da 1 Tropfen ( $= \frac{1}{10}$  ccm gerechnet) einen Fehler von 0,5 pCt. Chlorkalium bei 100 procentigem Salz bedingt, ferner das Auswaschen des Niederschlags auf dem Filter, während doch das Ziel schneller durch Decantiren erreicht werden kann. Hiernach wird die angeführte Methode verworfen und statt dessen folgende in Leopoldhall-Stassfurt allgemein gebräuchliche Methode empfohlen: 10 g der Probe werden in 500 ccm gelöst, filtrirt und davon 20 ccm ( $= 0.4$  g) abgemessen. Diese werden in einer Porcellanschale mit 7 ccm einer Lösung von  $PtCl_4$  versetzt, welche 10 g Pt in 100 ccm enthält. Der Inhalt der Schale wird unter häufigem Umrühren bis zur Syrupconsistenz verdampft, nach dem Erkalten mit 10 ccm Alkohol (95 pCt.) übergossen, und durch Decantiren 2—3 Mal mit etwas weniger Alkohol ausgewaschen, wobei die Flüssigkeit stets durch ein gewogenes Filter gegossen wird. Der Niederschlag wird dann auf das Filter gebracht und nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen gewogen. Die Gesamtmenge des verbrauchten Alkohols beträgt etwa 50 ccm. Die Methode giebt bei grosser Einfachheit genaue Resultate.

will.

**Ueber die Zuverlässigkeit der Rauchgasanalysen von H. Bunte** (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 163).

**Ueber Aschengehalt von Steinkohle und Coke von F. Muk** (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 178). Beide Abhandlungen sind Widerlegungen der von Wagner (*diese Berichte* XIII, 2245) *Zeitschr. anal. Chem.* 19, 432 und 434 veröffentlichten Kritiken.

will.

**Ein empfindliches Reagens auf kaustische Alkalien von W. Bachmeyer** (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 234). Zum Nachweis kaustischer Alkalien wird die Reaktion, welche dieselben gegen Tanninlösung zeigen empfohlen. Es entsteht dabei eine rothe, bis rothbraune Färbung, welche nach einiger Zeit in ein schmutziges Grün übergeht. Vermittelst derselben soll 1 Theil Aetzkali oder Ammoniak in

1.000.000 Theilen Wasser nach längerem Stehen noch deutlich erkannt werden. Die von Bornträger angegebene Reaktion auf Aloë mit Ammoniak hat, da in der Aloë auch tanninähnliche Körper vorkommen, nur dann Geltung, wenn vorher mit Benzol durchgeschüttelt wurde, da Tannin in Benzol unlöslich ist. VIII.

**Alkalimetrie mit Phenolphthaleïn als Indicator** von R. B. Warder (*Amer. Chem. Journ.* 3, 55). Nach dem Verfasser giebt 0.1 g käufliches Phenolphthaleïn in 100 ccm Wasser mit 0.4 ccm  $\frac{1}{100}$  Normalnatron eine nur schwer erkennbare, mit 1 ccm eine deutliche, mit 2 ccm eine schön blassrothe Färbung. (Siehe E. Luck, *Zeitschr. anal. Chem.* 16, 332.) Die mit 2 ccm  $\frac{1}{100}$  Normalalkali hervorgerufene Färbung verschwand beim Schütteln mit Luft, die mit 4 ccm erzeugte, durch weniger als ein einmaliges Ausathmen. Da Bicarbonate Phenolphthaleïn nicht färben, so versucht der Verfasser mit diesem Indicator den Grad der Kausticität von Lösungen zu bestimmen, indem er zuerst bis zum Verschwinden der rothen Farbe titrirte, dieselbe durch Kochen wieder hervorrief und die doppelte Menge Normalsäure, welche jetzt bis zum letzten definitiven Verschwinden der rothen Färbung verbraucht wurde als der Menge vorhandenen Carbonates entsprechend ansah. Nur bei sehr verdünnten Lösungen von geringem Kohlensäuregehalte gewann der Verfasser befriedigende Zahlen. Schertel.

**Ueber die quantitative Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd** von C. T. Kingzett (*Chem. News.* 43, 161). Mit Rücksicht auf die letzte Publikation von Schöne (*diese Berichte* XIV, Heft 8) giebt der Verfasser an, dass er noch richtige Resultate bekommen habe, wenn er eine Lösung von Wasserstoffsperoxyd — 20 ccm äquivalent 3.5 ccm  $\frac{1}{10}$  Normallösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  — mit dem gleichen Volum Schwefelsäure (1:3) versetzt habe; und dass die Reaktion in fünf Minuten beendet sei. Der Verfasser giebt zu, dass Jodkalium von Wasserstoffsperoxyd auch in neutraler Lösung unter Bildung von freiem Jod zersetzt wird. Schotten.

**Stativ zum Tragen der Absorptionsapparate bei Verbrennungen und ein mehrflammiger Brenner mit gleichzeitiger Luft- und Gasregulirung** von J. Schober (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 235 und 236).

**Notiz zur Aschenbestimmung** von J. Löwe (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 223). Um die heissen Verbrennungsgase nach einer andern Richtung als der Axe des Tiegels abzuleiten und so das Haupthemmniss für den freien Luftzutritt zu beseitigen um damit die Verbrennungszeit abzukürzen, benutzt der Verfasser Thondeckel, in welche der Platintiegel bis zu  $\frac{3}{4}$  seiner Höhe möglichst anschliessend eingesetzt wird. Dann wird der Deckel gegen die Flamme etwas ge-



neigt, so dass die heissen Gase unten längs des Deckels abfliessen und die äussere Luft oben zuströmen kann. Bei dieser Anordnung lassen sich 4 g Cokes in  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden bei vollem Gasdruck vollständig einäschern, zumal, wenn man den Tiegelinhalt zuweilen mit einem Platindraht umwendet. Auch wird so bei Aschenbestimmungen von Filtern, Papier etc. verhindert, dass leichte Theilchen durch den Auftrieb der Gase mit fortgeführt werden. Solche Thondeckel ohne Kreisausschnitt sind auch ein guter Ersatz für Sandbäder, Drahtnetze u. s. w.

Will.

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

George Thom. Glover in Belfast. Fabrikation von Ammoniak. (Engl. E. 1890 vom 8. Mai 1880.) Kohle, bituminöse Schiefer und dergl. werden in einem Ofen zur Rothgluth erhitzt. Darüber wird ein Gemenge von stickstoffreichen Ofengasen, Wasserdampf und Salzsäure geleitet. Die entweichenden Reactionsproducte werden zur Gewinnung des Salmiaks abgekühlt, oder in Schwefelsäure geleitet, um Ammoniumsulfat und Salzsäure zu erhalten.

George Neilson Tucker in London. Neuerungen in dem Verfahren, Ammoniak und seine Salze herzustellen, sowie in den dazu gebrauchten Apparaten. (D. P. 13392 vom 25. April 1880.) Das Ammoniak soll aus Borstickstoff und Wasserdampf dargestellt werden. Holzkohle, Coks oder eine zu verkohlende organische Substanz wird mit einer warmen Lösung von 10—20 Th. Borsäure in 100 Th. Wasser und einer äquivalenten Menge Alkali getränkt. Statt dessen wird auch eine Lösung von Borax und Alkali angewendet. Die so behandelte Kohle mischt man mit den Carbonaten der alkalischen Erden, oder den Oxyden von Mangan, Antimon, Eisen, titanhaltigem Eisen, oder mit Kieselsäure, oder mit den Borverbindungen dieser Metalle. Das so vorbereitete Material wird in Retorten bis zur starken Rothgluth erhitzt. Dann lässt man stickstoffreiche Luft einströmen, und nachdem sich der Stickstoff mit dem reducirten Bor verbunden hat, Wasserdampf, welcher, durch Kohle und Metall zersetzt, den zur Vereinigung mit dem Stickstoff nöthigen Wasserstoff liefert. Es kann auch Luft oder Stickstoff und Wasserdampf, im Verhältniss von 3 Volumen Dampf auf 1 Volumen Stickstoff, zugleich in die Retorte geführt werden. Die erhaltene Asche wird ausgelaugt um wieder borsaures Alkali zur Imprägnirung von Kohle zu gewinnen, während die unlöslichen metallischen Rückstände wieder zum Ueberziehen der imprägnirten Kohle dienen.