

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Ueber Dampfspannung homologer Ester von Otto Schumann (*Annal. Phys. Chem.* XII, 40—64). Die vorliegende Untersuchung ist, wie auch die im folgenden Referate erwähnte, mit der Präparatensammlung ausgeführt, welche zum Zwecke physikalisch-chemischer Untersuchungen im Tübinger Laboratorium beschafft worden ist und welche schon bei den Beobachtungen über Transpiration von Dämpfen (*diese Berichte* XIV, 593) gedient hat. Den Siedepunkt einiger der untersuchten Ester hat bereits Linnemann (*Ann. Chem. Pharm.* 160, 295; 161, 30) bestimmt. Er fand denselben durchgängig höher, als der Verfasser, was wohl an der Verschiedenheit der Reinigungsmethoden liegt. Verfasser hat mit Kupfervitriol getrocknet, weil er die zersetzende Wirkung des von Linnemann angewendeten Phosphorsäureanhydrids fürchtete. Er arbeitete aber mit bedeutend grösseren Quantitäten, so dass sich die Constanz der Siedepunkte und dadurch die Reinheit der Ester besser controlliren liess.

Die Untersuchung wurde in der Weise ausgeführt, dass nicht, wie sonst üblich, die Maximalspannung der Dämpfe für variable Temperaturen, sondern die Siedetemperaturen für variable Drucke gemessen wurden. Es diente dabei der von W. Städel und E. Hahn (*Ann. Chem. Pharm.* 195, 218) beschriebene Druckregulator, an dem noch einige Verbesserungen angebracht wurden. Einen Ueberblick über die gewonnenen Resultate gewährt die folgende Tabelle, in welcher die Siedetemperaturen für Drucke von 1300, 760 und 200 Millimetern Quecksilber, durch graphische Interpolation aus den direkten Beobachtungen abgeleitet, zusammengestellt sind:

	Formel	Siedetemperatur bei		
		1300 mm	760 mm	200 mm
Ameisensäure-Methyl . . .	$C_2 H_4 O_2$	47.1 ⁰	32.3 ⁰	0.7 ⁰
Ameisensäure-Aethyl . . .	$C_3 H_6 O_2$	70.2	54.4	20.1
Ameisensäure-Propyl . . .	$C_4 H_8 O_2$	98.3	81.0	45.0
Ameisensäure-Isobutyl . . .	$C_5 H_{10} O_2$	115.8	97.9	59.4
Ameisensäure-Amyl . . .	$C_6 H_{12} O_2$	143.7	123.3	83.2

	Formel	Siedetemperatur bei		
		1800 mm	760 mm	200 mm
Essigsäure-Methyl	$C_3 H_6 O_2$	73.0	57.5	23.5
Essigsäure-Aethyl	$C_4 H_8 O_2$	94.3	77.1	41.4
Essigsäure-Propyl	$C_5 H_{10} O_2$	119.2	100.8	63.1
Essigsäure-Isobutyl	$C_6 H_{12} O_2$	135.5	116.3	76.6
Propionsäure-Methyl	$C_4 H_8 O_2$	97.0	79.9	43.7
Propionsäure-Aethyl	$C_5 H_{10} O_2$	116.9	98.3	60.7
Propionsäure-Propyl	$C_6 H_{12} O_2$	141.7	122.2	82.0
Propionsäure-Isobutyl	$C_7 H_{14} O_2$	156.9	136.8	95.0
Propionsäure-Amyl	$C_8 H_{16} O_2$	181.2	160.2	116.9
Normal-Buttersäure-Methyl .	$C_5 H_{10} O_2$	120.9	102.3	63.9
Normal-Buttersäure-Aethyl .	$C_6 H_{12} O_2$	139.1	119.9	79.2
Normal-Buttersäure-Propyl .	$C_7 H_{14} O_2$	163.7	142.7	101.2
Normal-Buttersäure-Isobutyl	$C_8 H_{16} O_2$	178.0	156.9	113.0
Normal-Buttersäure-Amyl .	$C_9 H_{18} O_2$	201.0	178.6	132.6
Isobuttersäure	$C_4 H_8 O_2$	168.9	153.3	113.8
Isobuttersäure-Methyl	$C_5 H_{10} O_2$	110.6	92.3	55.0
Isobuttersäure-Aethyl	$C_6 H_{12} O_2$	129.3	110.1	71.1
Isobuttersäure-Propyl	$C_7 H_{14} O_2$	153.2	133.9	92.0
Isobuttersäure-Isobutyl	$C_8 H_{16} O_2$	167.8	146.6	103.8
Isobuttersäure-Amyl	$C_9 H_{18} O_2$	191.4	168.8	124.3
Valeriansäure-Methyl	$C_6 H_{12} O_2$	136.0	116.7	77.2
Valeriansäure-Aethyl	$C_7 H_{14} O_2$	154.6	134.3	92.3
Valeriansäure-Propyl	$C_8 H_{16} O_2$	177.2	155.9	112.6
Valeriansäure-Isobutyl	$C_9 H_{18} O_2$	191.1	168.7	124.2

Für die betreffenden Säuren selbst, mit Ausnahme der Isobuttersäure, sind die Dampfspannungen schon von Landolt (*Ann. Chem. Pharm.* 4, Suppl. 192) bestimmt worden. Zur Vergleichung werden auch die von Linnemann (l. c.) bestimmten Siedepunkte der Normalbutylester beigezogen.

Unter den Schlüssen, welche die Diskussion des Beobachtungsmaterials ergeben, haben diejenigen für den Chemiker das meiste Interesse, welche sich auf die Siedepunktsgesetzmässigkeiten beziehen. Das Kopp'sche Gesetz findet sich nur mit derselben Annäherung bestätigt, wie durch Landolt's Beobachtungen an den homologen Fettsäuren. Die Siedepunktdifferenzen für die benachbarten Glieder homologer Ester entfernen sich zwar ihrer Grösse nach nicht sehr weit von einander, sind aber nicht genau gleich. Die Siedetemperatur hängt nicht allein von dem Kohlenstoffgehalt ab, auch wenn man von dem Einfluss der Isomerie innerhalb der Säure- und Alkoholradikale absieht und nur normale Ester vergleicht. Die Vertheilung

des Kohlenstoffs auf Säure- und Alkoholradikal macht sich deutlich bemerkbar. Bei gleichem Kohlenstoffgehalt liegt vom Aethylester ab der Siedepunkt um so höher, je grösser das Alkoholradikal ist. Die Methylester dagegen haben ungefähr den gleichen Siedepunkt, wie die Propylester. Die Ester der Isobuttersäure mit normalen Alkoholen zeigen für eine Zunahme des Alkoholradikals um CH_2 , eine etwas grössere Siedepunktsdifferenz, als die der normalen Säure, so dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Unterschied zwischen den Siedepunkten der isomeren Ester abnimmt. Derselbe wächst aber wieder, wenn ein Isoalkoholradikal eintritt.

Die Differenzen der Siedepunkte für verschiedene Drucke sind nicht gleich, sie nehmen allgemein mit dem Drucke ab. Es bestätigt sich aber mit grosser Annäherung das von Winkelmann (*Ann. Chem. Pharm.* 204, 251) aufgestellte Gesetz, wonach die Siedepunkte homologer Verbindungen durch gleiche Druckabnahme um Grössen herabgedrückt werden, welche dem Kohlenstoffgehalt proportional wachsen. Die Vertheilung des Kohlenstoffs auf Säure- und Alkoholradikal hat in dieser Beziehung keinen erheblichen Einfluss, so dass das Gesetz mit nahezu gleicher Annäherung über alle Ester von gleicher Radikalstruktur sich erstreckt. Normale und Iso-Verbindungen verhalten sich aber unter einander verschieden.

Die weiteren Betrachtungen des Verfassers beziehen sich auf die Gestalt der Spannkraftskurven und der Interpolationsformeln, welche dieselben wiedergeben. Es möge in dieser Hinsicht noch hervorgehoben werden, dass die Kurven um so langsamer mit wachsender Temperatur ansteigen, je grösser das Molekulargewicht der Homologen ist. Aber auch bei gleichem Molekulargewicht, also bei isomeren Estern, sind die Kurven häufig sehr verschieden steil. Das Maximum der Steilheit zeigt sich bei den Essigsäureestern. Für weitere interessante Bemerkungen muss auf das Original verwiesen werden.

Horstmann.

Ueber die Aenderung der Dampfdichte einiger Ester mit Druck und Temperatur von Paul Schoop (*Ann. Phys. u. Chem.* XII, 550). Auszug aus des Verfassers *Inauguraldissertation, Tübingen*, 1880. Die Beobachtungen erstreckten sich über Benzol, Ameisensäure-, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Essigsäure-Methyl-, Aethyl- und Propionsäure-Methyl. Der benutzte Apparat, der sich gut bewährt hat, wird sammt seiner Handhabung ausführlich beschrieben. Die erhaltenen Zahlenresultate bestätigen zunächst die Bemerkung Cahours (*Compt. rend.* 56, 900), dass das abnorme Verhalten der Fettsäuren verschwindet, sobald an Stelle des Hydroxylwasserstoffs ein Alkoholradikal tritt. Die gefundenen Dampfdichten sind in keinem Falle erheblich grösser als die normalen. Mehrfach ergaben sich dieselben sogar kleiner. Verfasser

erklärt letzteren Umstand theils durch Spuren von Feuchtigkeit, die trotz der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid zurückgeblieben sein könnten, theils dadurch, dass die benutzten Maasseinheiten mit den Normalmaassen vielleicht nicht ganz genau übereinstimmen, wie die Berechnung der Versuche voraussetzt. Er legt daher seinen Zahlen nur mehr relative Richtigkeit bei und wagt z. B. nicht zu entscheiden, ob das etwas verschiedenartige Verhalten der Dichten isomerer Ester gegen Druck und Temperatur, welches seine Zahlen zeigen, in der Natur der Substanzen oder in störenden Umständen seinen Grund hat.

Die Veränderlichkeit der Dampfdichten mit Druck und Temperatur wird gut durch die von Herwig (*Pogg. Ann.* 187, 19, 592) aufgestellte Beziehung wiedergegeben. Nur zeigt sich die darin vorkommende für alle Dämpfe gleich grosse Constante etwas von der Temperatur abhängig, was Herwig selbst bereits vermuthete.

Schliesslich berührt Verfasser die Frage, welches die Ursache der abnormen Dampfdichte in der Nähe des Siedepunktes sei und er glaubt, seine Beobachtungen sprächen für die Ansicht, dass die Dämpfe dissociationsfähige Doppelmoleküle enthalten, deren Zahl mit steigender Temperatur abnimmt.

Horstmann.

Versuch einer Anwendung des Carnot'schen Princips auf die elektrochemischen Wirkungen von G. Chaperon (*Compt. rend.* 92, 786). Die elektromotorische Kraft einer galvanischen Säule muss bekanntlich nach dem Gesetze der Erhaltung der Energie proportional sein der Energiedifferenz der in der Säule vor sich gehenden chemischen Prozesse. Man berechnet diese Energiedifferenz gewöhnlich aus den Bildungswärmen der beteiligten Verbindungen. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass diese Verbindungen unter den gegebenen Umständen nicht dissociationsfähig sind. Findet aber Dissociation statt, so kann offenbar nicht die ganze Energiedifferenz des chemischen Processes an der Erregung des elektrischen Stromes theilnehmen. Die elektromotorische Kraft wird in solchem Falle durch das Carnot'sche Princip (den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie) bestimmt, welches ja auch die Dissociationserscheinungen beherrscht. Der Verfasser zeigt an einem lehrreichen Beispiele, wie man das Carnot'sche Princip anwenden kann, und hebt hervor dass manche Anomalien, die sich auf dem Gebiete noch zeigen, durch die angestellten Betrachtungen vielleicht beseitigt werden können.

Horstmann.

Ueber die Chlorüre, Bromüre und Jodüre des Schwefels von J. Ogier (*Compt. rend.* 92, 922). Verfasser findet $(S_2, Cl_2) = 8.8 \text{ Cal.}$; $(S_2, Br_2) + 1.0$; $(S_2, J_2) + 0.0$; wenn man die Componenten und die Verbindungen in dem Zustand nimmt, in welchem

sie sich bei gewöhnlicher Temperatur befinden. Für den Chlorschwefel wurde die specifische Wärme und die Dampfwärme gemessen, um die Bildungswärme auf den Gaszustand reduciren zu können. Bezogen auf $S_2Cl_2 = 135$ beträgt die erstere (zwischen 12 und 70°) 0.00297, und die letztere 6.665 Cal. — Beim Auflösen von Chlor in Chlorschwefel werden 2.9 Cal. für ein Cl frei; mehr als $\frac{1}{4}$ Chlor löste sich jedoch nicht, weil die höheren Chlorstufen des Schwefels im Dissociationszustand sich befinden (vgl. A. Michaelis, *diese Berichte* V, 923; VI, 924). Bei Bromschwefel ist die Affinität gegen Brom noch geringer.

Horstmann.

Untersuchungen über die basischen Salze und über den Atakamit von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 35, 365; vgl. auch *Compt. rend.* 91, 454). Der Strom der Arbeiten Berthelot's, der aus ewig sprudelnder Quelle in den *Comptes rendus* entspringt, wird stets nach einiger Zeit in dem *Bulletin* oder in den *Annales de chimie et physique* noch einmal zugänglich, ehe er in den Ocean des *Essai de mécanique chimique* und seiner *Suppléments* weiter rauscht. Dieser Umstand möge benutzt werden, um die Berichterstattung über die vorliegende und einige andere Mittheilungen des Verfassers nachzuholen, die zwar im vergangenen Jahre schon zum ersten Mal publicirt, aber in diesen Berichten noch nicht erwähnt sind. — Der Atakamit, ein Kupferoxychlorid von der Zusammensetzung $Cu_4O_3Cl_2 + 4H_2O$, welches in der Natur vorkommt und auf verschiedenen Wegen künstlich dargestellt werden kann, entwickelt bei der Zersetzung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure + 16.5 Cal. und beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge, wobei Kupferoxydhydrat gebildet wird, + 0.17 Cal. Aus beiden Zahlen berechnet sich mit Hülfe bekannter Daten übereinstimmend: $(3CuO, CuCl_2, H_2O) = + 11.5$ Cal. Die durch Erhitzen entwässerte Verbindung, $Cu_4O_3Cl_2$, entwickelt beim Auflösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure + 27.4 Cal., woraus folgt: $(3CuO, CuCl_2) = + 0.6$ Cal. Hr. Berthelot schliesst aus diesen Zahlen, dass das trockene Oxychlorid sehr wenig sich von einem Gemenge von CuO und $CuCl_2$ unterscheiden könne, und dass die bemerkenswerthe Beständigkeit des Atakamit wesentlich durch den Energieverlust bei der Bindung des Wassers bedingt sei. Das Wasser bilde, mit andern Worten, hauptsächlich das Band, welches die complicirte Verbindung des Oxychlorids zusammen halte. Die hohe Bildungswärme des Atakamits erkläre überdies die häufige Entstehung desselben, wie für einige Fälle eingehender besprochen wird.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Oxyde des Schwefels von Berthelot (*Ann. chim. phys.* [5] XXII, 422; vgl. *Compt. rend.* 90, 1449). Als Ausgangspunkt für die Bestimmung der Bildungswärme

aller Sauerstoffverbindungen des Schwefels dient die Verbrennungswärme dieses Elementes. Dieselbe ist von verschiedenen Forschern bestimmt worden, nicht immer in befriedigender Uebereinstimmung. Zuletzt fand J. Thomsen (*diese Berichte* XII, 959a) für rhombischen Schwefel ($S = 32$) + 71.08 Cal. und für monoklinen Schwefel + 71.72 Cal. Die erstere Zahl stimmt gut mit den Bestimmungen von Favre und Silbermann überein, welche für rhombischen Schwefel + 71.04 Cal. gefunden haben. Hr. Berthelot's frühere Versuche hatten dagegen nur 69.10 Cal. ergeben (*diese Berichte* X, 897a). Derselbe hält auch jetzt noch eine solche niedrigere Zahl gegenüber den Thomsen'schen Bestimmungen für richtiger. Dass die Thomsen'sche Zahl noch beträchtliche Fehler enthalte, glaubt Hr. Berthelot daraus schliessen zu dürfen, dass der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen der rhombischen und des monoklinen Schwefels (0.64 Cal.) mit der von Mitscherlich (*Pogg. Ann.* 88, 328) direkt gemessenen Wärmeentwicklung beim Uebergang der einen in die andere Modification (0.07 Cal.) nicht übereinstimme. (Favre und Silbermann fanden für frisch geschmolzenen monoklinen Schwefel die Verbrennungswärme 72.42 Cal. mithin für die Energiedifferenz der beiden Modificationen 1.38 Cal., d. i. doppelt so viel als Thomsen.) Die Ursache, welche die Verbrennungswärme des Schwefels bei allen früheren Beobachtern zu hoch erscheinen lasse, sucht Hr. Berthelot darin, dass der Betrag des gebildeten Schwefeltrioxyds zu klein angenommen sei. Thomsen habe zwar, wie auch Favre und Silbermann, die Bildung von SO_3 neben SO_2 berücksichtigt und in Rechnung gezogen, allein er habe, wie Berthelot behauptet, ausser Acht gelassen, dass beträchtliche Mengen SO_3 als Dampf oder in Gestalt schwer condensirbarer Nebel den Apparat verlassen können. Berthelot hat versucht auf verschiedenen Wegen diese Fehlerquelle möglichst zu vermeiden und er findet jetzt, in naher Uebereinstimmung mit seinem früheren Werthe im Mittel 69.26 Cal. Zur Orientirung dürfte es nicht überflüssig sein, dazu folgendes zu erinnern: Thomsen hat (l.c.) die Menge des Schwefeltrioxydes bestimmt, welche sich in dem Verbrennungsraum und in der 1.8 m langen spiralförmig gewundenen Abkühlungsröhre absetzte; er hat ausserdem das entstandene Schwefeldioxyd gewogen und die Schwefelmenge in den beiden Verbrennungsprodukten mit der direkt bestimmten Gesamtmenge des verbrannten Schwefels verglichen. Bei vier Versuchen, bei welchen rund 10 g Schwefel verbrannten, fand sich diese ganze Menge bis auf ca. 0.1 pCt. in den Verbrennungsprodukten wieder. Nach Berthelot wäre nun die Verbrennungswärme von Thomsen um 1.82 Cal. zu hoch gefunden. Um aber diese Differenz hervorzubringen, hätten 5.6 pCt. des Schwefels in Trioxyd übergehen und der Wägung sich entziehen

müssen (oder noch mehr wenn es als Dampf entwichen wäre). Die von Berthelot vermuthete Fehlerquelle hat daher schwerlich den Unterschied zwischen seinen und Thomsen's Resultaten hervorgebracht.

Horstmann.

Ueber die Verdampfungswärme des Schwefeltrioxyds von Berthelot (*Ann. chim. phys.* [5] XXII, 429; vgl. *Compt. rend.* 90, 1510). Luft, die mit dem Dampf des Schwefeltrioxydes gesättigt war, wurde in das Wasser des Calorimeters geleitet und die Wärmeentwicklung gemessen, die auftretenden Nebel wurden aufgefangen, gewogen und analysirt, und eine entsprechende Correction an den erhaltenen Zahlen angebracht. Es fand sich (SO_3 gasf., aq.) = 49.2 Cal. Da nach früheren Bestimmungen Berthelot's (SO_3 kryst., aq.) = 37.4, so folgt die Verdampfungswärme des krystallisirten Schwefeltrioxydes = 11.8 Cal.

Horstmann.

Ueber den Gleichgewichtszustand einer anfänglich homogenen Salzlösung, deren Theile auf verschiedene Temperaturen erhitzt sind, hinsichtlich ihrer Concentration von Ch. Soret (*Ann. chim. phys.* [5] XXII, 293; vgl. *Compt. rend.* 91, 289). Herr Soret hat schon früher (*Arch. sc. de Genève* 1879, [5] XI, 48) die interessante Beobachtung gemacht, dass die gleichförmige Concentration einer Salzlösung nicht bestehen bleibt, wenn man dieselbe ungleichmässig erwärmt. Er bringt jetzt neue Belege für diese Thatsache. Die Lösungen wurden in vertical stehende Glasröhren gefüllt, deren oberes Ende auf 80° erwärmt war, während das untere Ende 20° behielt. Nach 50—56 Tagen wurde der Inhalt so gut als möglich in drei Theile getrennt, die während des Versuchs verschiedene Temperatur hatten. Der kältere Theil zeigte dann immer, wie bei den früheren Versuchen, eine grössere Concentration, als der obere heisse Theil. Der Unterschied wächst mit der Concentration der ursprünglichen Lösung. Als Beispiel seien die Resultate zweier Versuche mit Chlorkalium angeführt. Es fanden sich folgende Gewichtsmengen des Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung:

im heissen Theil	im mittleren Theil	im kalten Theil
23.191	24.609	24.385
9.827	10.371	10.540.

Der Unterschied betrug also in beiden Fällen nahezu 7 pCt. der vorhandenen Salzmengen. — Die übrigen Versuche bezogen sich auf Kaliumnitrat, Chlornatrium, und Chlorlithium und, in einer Note nachträglich beigefügt, auf Kupfervitriol. Bei letzterem Salz fand sich die Concentrationsdifferenz am grössten von allen bisher untersuchten Salzen; sie betrug gegen 20 pCt., fünf mal so viel als für Chlornatriumlösung gleicher Concentration. Dieses Resultat unterstützt den Er-

klärungsversuch des Referenten (*Wiedemann's Ann. Beiblätter* III, 172), welcher die Erscheinung auf eine Dissociation wasserhaltiger Moleküle zurückführt. Denn von dem Kupfersulfat weiss man, dass seine Krystallwasserbindung dissociationsfähig ist.

Horstmann.

Anorganische Chemie.

Die Verbindungen einiger fester Dioxyhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien von J. M. van Bemmelen (*Journ. f. prakt. Chem.* [2] 28, 324—349 und 379—395). In einer früheren Arbeit (*diese Berichte* XI, 2228) hatte der Verfasser den Nachweis versucht, dass das Absorptionsvermögen der Ackererde und der Kieselsäure für Alkalien nicht physikalischen, sondern chemischen Wirkungen zuzuschreiben sei und sucht diesem Schlusse in vorliegender Arbeit eine breitere Basis zu geben. Bei den Versuchen wurde ein bestimmtes Gewicht des absorbirenden Oxyhydrates mit verschiedenen Volumen von Lösungen, deren genau ermittelter Gehalt nach Aequivalenten in Milligrammen angegeben ist, in Berührung gebracht und geschüttelt und sodann der Endzustand der Lösung untersucht. Kieselsäure (angewendet als trockenes, staubiges Pulver mit 4 Molekülen Hydratwasser, siehe van Bemmelen, *diese Berichte* XIII, 1466) bindet H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , K_2SO_4 , KCl und KNO_3 aus wässerigen Lösungen in einer Menge, die — innerhalb bestimmter Grenzen von Concentration bei gewöhnlicher Temperatur — annähernd proportional ist der Concentration der Lösung und der Menge Hydratwasser des Siliciumdioxydes. Verfasser weist nach, dass wirkliche Absorption von Säuren und Salzen stattgefunden habe und nicht etwa Hydratwasser aus der Kieselsäure in die Lösung übergegangen sei, denn Kieselsäure, welche bei 100° entwässert worden ($5\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$), nimmt aus Kaliumsulfatlösung auf. Bei anderen Oxyhydraten ist die Bindung der Säure- und Salz-moleküle aus wässriger Lösung grösser, als dem Hydratwassergehalte und der Concentration der Lösung entspricht. Die Metazinn-säure ($\text{SnO}_2 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$) bindet die Säuren in grösserer Menge als die Salze, von diesen die Sulfate mehr als die Nitrate und Chlorüre; bei 100° getrocknete Metazinn-säure ($\text{SnO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$) hat schwächere Absorptionskraft. Verfasser untersucht, in wie weit dieses Bindungsvermögen der Metazinn-säure, welches von ihrem eigenen (Hydrat-)Zustande und von der Natur der gebundenen Substanz abhängt, durch die Stärke und Menge der Lösung (Schwefelsäure) beeinflusst wird, und stellt die gewonnenen Resultate in einer Curve dar. Ist der Endzustand der Lösung das Ergebniss des Ausgleiches der verschiedenen

Anziehungen (z. B. Zinndioxyd zu Wasser — Zinndioxydhydrat zu Schwefelsäure — Wasser zu Schwefelsäure) sowie der Anfangsstärke der Lösung, so ergeben sich folgende, durch die Versuche auch für die anderen Dioxyde bestätigten Schlüsse:

1) Bei Versuchen mit derselben Menge Metazinnssäure, aber mit verschiedenen Mengen Flüssigkeit von verschiedener Concentration, welche trotzdem dieselbe Menge gebundener Schwefelsäure ergeben, muss die Lösung denselben Endzustand haben. 2) Bei zunehmender Anfangsstärke der Lösung unter übrigen gleichen Umständen wird die gebundene Menge Säure in viel geringerem Maasse zunehmen als die Stärke der Lösung. 3) Es kann ferner, sobald ein Endzustand bei einem Versuche erreicht ist, das Gleichgewicht nicht gestört werden, wenn die Menge der Flüssigkeit, jedoch von derselben Endstärke, vergrössert wird. 4) Bei zunehmender Menge Flüssigkeit von gleicher Stärke im Anfangszustande muss mehr Säure gebunden werden; es lässt sich aber erkennen, dass die Menge gebundener Säure durch Anwendung von grösserem Volum Lösung verhältnissmässig wenig wächst. — Metazinnssäure wird selbst mit einem Uebermasse concentrirter Schwefelsäure nur eine in Dissociation begriffene Verbindung geben; eine vom Verfasser dargestellte Substanz, nahezu $1 \text{ SnO}_2 \cdot 2 \text{ SO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, war äusserst hygroskopisch und wurde von dem angezogenen Wasser theilweise zersetzt.

Mangandioxydhydrat. Die rothe Modification bindet Schwefelsäure stärker als die schwarze (*diese Berichte* XIII, 1467); beide nehmen nicht nur Alkalisalze aus den Lösungen auf, sondern zersetzen auch eine gewisse Menge Salz, indem sie Alkali binden und die Säure frei geben. Mit grösserer Verdünnung wird die Zersetzung des Alkalisalzes beträchtlicher (100 Moleküle rothes Mangandioxydhydrat absorbiren aus 40 ccm Lösung mit 20 Aequivalenten KCl 3 Aequivalente KCl = 15 pCt. und 0,5 Aequivalent K_2O = 1 pCt.; aus 400 ccm Lösung mit 80 Aequivalenten KCl 0,9 KCl = 1 pCt. und 3,58 Aequivalente K_2O 4,4 pCt.). Daher erklärt sich die von Gorgeu beobachtete saure Reaction des Mangandioxydhydrates. — Bereits aus sehr schwachen Kalilösungen nimmt Mangandioxydhydrat Kali auf, doch auch bei sehr starken Lösungen (1 ccm Lösung enthielt 0,830 g KHO) wurde die Verbindung $\text{MnO}_2 \cdot \text{KOH} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ noch nicht erreicht. Die Menge gebundenen Kalis hängt wieder von der Concentration der Lösung ab. Dadurch erklärt sich, dass viele Chemiker bei der Bereitung von Mangandioxydhydrat keine constanten Zahlen für die Verbindung erhalten konnten, sie hatten Dissociationsproducte in Händen und zerlegten dieselben noch weiter durch Auswaschen.

Kieselsäure fixirte kleine Mengen Kali fast ganz (1 Molekül KHO auf 20—2,8 Moleküle Kieselsäurehydrat), bei grösseren Mengen Kali ging Kieselsäure in Lösung (1 KHO auf 1,34—1,24 SO_2). Wird

zu 16 Molekülen Zinnsäure in 16 ccm Wasser etwas weniger als 1 Molekül KHO langsam gefügt, so wird fast alles Kali bis auf eine Spur gebunden und eine krystallinische Verbindung (mikroskopische Nadeln) gebildet. Grössere Mengen Kali (auf 100 Moleküle Zinnsäure 12 beziehentlich 13 Moleküle KHO in 100 beziehentlich 600 ccm Wasser) bringen Zinnsäure dauernd in Lösung. — Verfasser zeigt ferner, dass die in den beschriebenen Versuchen absorbirten Substanzen substituirt werden können. Schwefelsäure, welche durch Mangandioxydhydrat gebunden ist, kann durch Kaliumsulfat theilweise ersetzt und frei gemacht werden; ebenso wurde aus einer Kieselsäure, welche an Wasser kein Chloraluminium abgab, durch Chlorkalium Chloraluminium frei, und aus Metazinnsäurehydrat Schwefelsäure durch Salpetersäure verdrängt. Als solche Substitutionen betrachtet Verfasser die Absorptionerscheinungen bei den Silicaten der Ackererde. Die bekannte Thatsache, dass in feinsten Vertheilung suspendirte Körper wie Titansäure, rothes Mangandioxydhydrat, Thon u. s. w. durch Zusatz von Säure oder eines Salzes sich zusammenballen und absetzen, erklärt der Verfasser durch Bindungen der beschriebenen Art, indem unter Theilnahme des in Lösung zugegebenen Körpers grössere Molekularaggregate entstehen. Die Lösung muss dabei eine bestimmte Concentration haben, sonst übt das Wasser eine zersetzende Wirkung, und führt die Substanz in den feinen molekularen Zustand zurück.

Am Schlusse der Abhandlung legt der Verfasser seine Anschauung von den beschriebenen Erscheinungen und den im Dissociationszustande begriffenen Verbindungen dar. Schertel.

Die unter dem Namen „Zinngeschrei“ bekannte Erscheinung von J. C. Douglas (*Chem. News* 43, 203). Diese Erscheinung wird der eigenthümlich krystallinischen Struktur des Zinns zugeschrieben, welche in ähnlicher Weise bei anderen Metallen bisher nicht getroffen worden ist. Verfasser hat gefunden, dass gewalztes Zink, wenn es wenige Minuten bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt worden ist, beim Biegen ein ähnliches Geräusch, wenn auch schwächer, vernehmen lasse. Auch gegossenes Zink giebt denselben Ton von sich, wenn es mit einer Zange oder zwischen den Zähnen gepresst wird. Schertel.

Ueber Chrombromür und -jodür und über oxalsaures Chromoxydul von H. Moissan (*Compt. rend.* 92, 1052). Verfasser hat das Chrombromür nach den verschiedenen, schon beim Chlorür angewendeten Methoden dargestellt: 1) durch Reduction des Sesquibromids mit Wasserstoff. (Das Sesquibromid selbst wurde durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf im Stickstoff zum Glühen erhitztes Chrommetall in langen, tief gefärbten, sehr glänzenden, glimmerartigen Blättchen gewonnen.); 2) durch Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf Chrommetall bei hoher Temperatur; 3) Durch Leiten von Bromdampf über rothglühendes überschüssiges Chromme-

tall. Das Chrombromür ist ein weisser, beim Schmelzen gelbbraun werdender Körper, der styptisch schmeckt wie die Eisenverbindungen und im Wasser mit blauer Farbe sich löst. An trockener Luft verändert es sich nicht, aber bei Anwesenheit der geringsten Menge Feuchtigkeit oxydirt es sich mit grösster Energie. Wie das Chromchlorür bewirkt auch das Bromür schon in sehr kleiner Quantität, dass das Chromchlorid, -bromid und -jodid sich mit grösster Leichtigkeit in Wasser lösen. (Verfasser erwähnt, dass das wasserfreie Chromchlorid übrigens für sich allein in Lösung gebracht werden kann, wenn man es mit Wasser auf 180° erhitzt.) Das Chromjodür, wie das Bromür dargestellt, ist grau und mit blauer Farbe in Wasser löslich. Es verhält sich ganz wie das Bromür.

Das oxalsaure Chromoxydul wird erhalten, wenn man das essigsaure Oxydulsalz mit einer zur Lösung eben hinreichenden Menge Oxalsäure im Kohlensäurestrom in Wasser löst und die Lösung 10 bis 15 Minuten kocht. Es scheidet sich als grünliches Krystallpulver aus, welches im Kohlensäurestrom filtrirt, gewaschen und getrocknet an der Luft beständig ist. Unter 6° ist es auch in feuchtem Zustande ziemlich beständig, so dass es alsdann an der Luft getrocknet werden kann. Mit Schwefelwasserstoff erhitzt liefert es Chromsulfür als schwarzes Pulver, im Chlorstrom zur Dunkelrothgluth erhitzt geht es in Chromchlorid über, im Wasserstoffstrom auf 440° erhitzt giebt es Chromsesquioxyd und ebenso beim Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr. Es verhält sich also in dieser Beziehung anders als oxalsaures Eisenoxydul.

Pinner.

Organische Chemie.

Neue Phenetolderivate von E. Hallock (*Americ. chem. Journ.* 1881, 20. S. diese Berichte XIV, 36).

Schotten.

Ueber die Wirkung der Salzsäure auf Aethylenalkohol von C. Schorlemmer (*Chem. soc.* 1881, I, 143). Um Glycol in Aethylenchlorid überzuführen hat man nicht nöthig, das Phosphorpentachlorid in Anwendung zu bringen; die Reaktion vollzieht sich vielmehr schon, wenn Glycol mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 100° erwärmt wird.

Schotten.

Ueber Furfurol und einige seiner Derivate: Brenzschleimsäure und Mucobromsäure von H. Hill (*Americ. chem. Journ.* 1881, 33). Die in dem vorliegenden Heft noch nicht abgeschlossene Mittheilung ist eine Zusammenfassung der im Einzelnen bereits in diesen Berichten veröffentlichten Resultate. (Vergl. diese Berichte XI, 289, 1671. XII, 655, 658. XIII, 734.)

Schotten.

Ueber die Oxydation von Essigsäure-Borneoläther von Hugo Schrötter (*Monatsh. f. Chem.* 2, 224). Erhitzt man Borneolacetat, welches neben Camphen $C_{10}H_{16}$ beim Erwärmen von Borneol mit Acetylchlorid entsteht, in eisessigsaurer Lösung mit 4 Molekülen Chromsäure (bei Anwendung der halben und der doppelten Menge Chromsäure konnten keine fassbaren Produkte erhalten werden), so bildet sich unter Kohlensäureentwicklung ein Oxydationsprodukt, $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{16}O_2 \cdot C_2H_2O$. [Oxyisocampheracetat.] Man gießt das Reaktionsprodukt in viel Wasser, wobei sich ein Oel abscheidet, schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Soda, dann mit Wasser und destillirt dieselbe nach Verjagung des Aethers ab. Bei 200—215° geht dabei Campher (ca. 12 pCt.), bei 218—225° unverändertes Borneolacetat (ca. 50 pCt.), endlich bei 260—275° die neue Verbindung (ca. 12 Proc.) über. Die letzte Fraktion erstarrt nach einiger Zeit und bildet nach dem Abpressen eine bei 69° schmelzende, fruchtähnlich riechende Masse, die bei 273.5° (corr.) siedet, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und durch Kochen mit Kalilauge verseift wird. Als Verseifungsprodukt wird eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten, die nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Aether ausgeschüttelt als gelbe, krystallinische, schwach vanilleartig riechende Masse zurückbleibt, leicht sublimirbar ist, bei 248—249° unter theilweiser Zersetzung schmilzt, schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist, durch Phosphorpentachlorid in ein Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$ (wahrscheinlich durch Zersetzung von $C_{10}H_{15}Cl_3$ entstanden) übergeführt und durch Salpetersäure zu Camphansäure (Oxycamphersäureanhydrid) $C_{10}H_{14}O_4$ oxydirt wird. Der Oxyisocampher vermag nur ein Monacetylderivat zu liefern. Pinner.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Essigsäureanhydrid von Franchimont (*Compt. rend.* 92, 1054). Verfasser hat gefunden, dass beim Vermischen von Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid starke Erhitzung eintritt und dass dabei Sulfoessigsäure entsteht, deren Baryum- und Silbersalz er untersucht hat. Pinner.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pyrogallussäureäther von P. Weselsky und R. Benedikt (*Monatsh. f. Chem.* 2, 212). Um den früher beschriebenen, durch salpetrige Säure aus Resorcinäthern erhaltenen Farbstoffen analoge Verbindungen zu gewinnen, haben Verfasser salpetrige Säure auf Pyrogallussäureäther einwirken lassen, dabei aber nur Nitroderivate, keine stickstoffhaltigen Farbstoffe erhalten. Die drei Pyrogallussäureäther haben die Verfasser, abweichend von dem Verfahren von Hofmann (*diese Berichte* XI, 797), nach folgender Methode dargestellt: Das durch Erhitzen von Pyrogallol mit äthylschwefelsaurem Kali erhaltene und mit Schwefelsäure angesäuerte Produkt wurde mit Aether ausgeschüttelt

und der Rückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf abgetrieben. Hierbei geht aller Triäthyläther, viel Diäthyläther und sehr wenig Monäthyläther über. Das Destillat wird wieder mit Aether ausgeschüttelt. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich aus dem Rückstand der ätherischen Lösung Krystalle von Mono- und Diäthyläther ab, die abfiltrirt werden, während aus der Mutterlauge durch Kalilauge der Triäthyläther in reinem Zustande gewonnen wird. Der nach dem Abtreiben des Triäthyläthers hinterbleibende Rückstand wird ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verjagt, die harzige Masse mit Benzol ausgekocht, wobei eine pechähnliche Masse zurückbleibt, aus der durch Destillation noch beträchtliche Mengen von Aether gewonnen werden können. Das so gewonnene Gemenge von Mono- und Diäthyläther wird durch die verschiedene Löslichkeit in Benzol und verdünntem Alkohol in der Kälte (der Diäthyläther ist sehr leicht in Benzol, schwer in verdünntem Alkohol löslich, der Monäthyläther verhält sich umgekehrt) von einander getrennt. Aus dem Monäthyläther wurde durch salpetrige Säure (Weselsky's Reagens) ein mit Wasser nicht flüchtiges Nitroprodukt erhalten, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Hilfe von Thierkohle gereinigt die Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)(OH)_2OC_2H_5 + H_2O$ besitzt, gelbe goldglänzende Blättchen oder Nadeln bildet, schon über Schwefelsäure das Krystallwasser verliert und rehbraun wird und dann bei 139° schmilzt. Bei vorsichtigem Erhitzen ist die Verbindung destillirbar und in Alkalien löst sie sich mit rother Farbe auf. — Der Pyrogalloldiäthyläther liefert in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt lange, biegsame, dunkle Nadeln und einen Körper $C_{20}H_{25}NO_9$, welcher eine Salpetersäureverbindung von Aethylcedrirt ist und durch Wasser in diese beiden Componenten zerfällt, ferner einen destillirbaren Moninitropyrogalloldiäthyläther, $C_6H_2NO_2 \cdot OH(OC_2H_5)_2$, der in fast weissen, in Alkalien mit gelber Farbe löslichen, bei 123° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Der Triäthyläther liefert beim Nitriren mit Salpetersäure in eisessigsaurer Lösung ein aus Alkohol in gelben, bei 75° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Dinitroprodukt, $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$, mit concentrirter Salpetersäure aber nur in geringer Menge ein Trinitroprodukt, $C_6(NO_2)_3(OC_2H_5)_3$, das aus Weingeist in gelben, bei 93° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Pinner.

Ueber eine neue Azobenzoldisulfosäure von J. V. Janovsky (*Monatsh. f. Chem.* 2, 219). Durch Erhitzen von Azobenzol mit 6 Th. Pyroschwefelsäure auf 135° erhielt Verfasser die von Griess beschriebene Azobenzolmonosulfosäure neben kleinen Mengen einer zweiten Säure, die in grösserer Menge beim Erhitzen auf 150° und bei Anwendung krystallisirter Pyroschwefelsäure entsteht, nach dem Auskrystallisiren der Monosulfosäure aus der mit 2—3 Vol. Wasser

verdünnten Masse in der Mutterlauge bleibt und beim Stehen der Lösung im Vacuum in rhombischen Nadelbüscheln sich abscheidet. Diese zweite Säure ist eine Azobenzoldisulfosäure, $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2 + 2H_2O$. Im Vacuum verliert sie $1H_2O$. Ihre Salze sind charakteristisch. Ihr Kaliumsalz, $C_{12}H_8N_2S_2O_6K_2 + 3H_2O$, fällt auf Zusatz von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat zu der nicht zu verdünnten Säurelösung als Krystallpulver nieder und krystallisirt aus heissem Wasser in orangefarbenen, stark glänzenden Büscheln; das Silbersalz ist ein orangerother, in kochendem Wasser löslicher Niederschlag; das Baryumsalz ist ein orangefarbenes, auch in kochendem Wasser schwer lösliches Krystallpulver; das Kalksalz und das Bleisalz sind leichter löslich. Verfasser glaubt, dass bei dieser Säure die beiden Sulfogruppen in einem Benzolkern sich befinden. Erhitzt man Azobenzol mit Pyroschwefelsäure auf 210° , so tritt plötzlich Aufwallen unter theilweiser Verkohlung ein, die Temperatur steigt auf 235° und beim Auskochen der Masse mit Wasser erhält man stark glänzende, wasserhelle monosymmetrische Krystalle, die ihrem Schwefelgehalt nach eine Sulfisäure zu sein scheinen. Pinner.

Ueber Phtalimid von M. Kuhara (*Americ. chem. Journ.* 1881, 26). Durch successives Behandeln von Phtalylchlorid mit Ammoniak und mit Salzsäure hat der Verfasser einen Körper erhalten, der nach zwei Stickstoffbestimmungen die Formel des Phtalimids besass, aber wesentlich andere Eigenschaften. Der Körper, den der Verfasser bei wiederholten Versuchen nie wieder gewinnen konnte, erschien aus Alkohol umkrystallisirt in rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 192° ; er löste sich schon in kaltem Wasser und Alkohol.

Schotten.

Ueber substituirte Benzaldehyde von F. White (*Americ. chem. Journ.* 1881, 30). Die von Jackson und dem Verfasser dargestellten und auch in diesen Berichten beschriebenen halogensubstituirten Benzylverbindungen wurden nach der Methode von Lauth und Grimmaux (*Ann. Chem.* 143, 80) durch mehrtägiges Kochen mit einer 14procentigen Bleinitratlösung in die betreffenden Aldehyde übergeführt. Um Oxydation zu vermeiden wurde stets in einer Kohlensäureatmosphäre operirt. Der aus Parachlorbenzylbromid dargestellte Parachlorbenzaldehyd bildet lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 47° . Parabrom- und Parajodbenzaldehyd schmelzen bei 57° resp. 73° . Metabrom- und Orthobrombenzaldehyd sind farblose Oele.

Schotten.

Ueber Naphtalindisulfosäure von H. Armstrong und N. C. Graham (*Chem. soc.* 1881, I, 133). Bei der Behandlung von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen nicht nur die zwei von Ebert und Merz (*diese Berichte* X, 592) beschriebenen Disulfosäuren, sondern

drei isomere, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Calciumsalze von einander trennen lassen. Diejenige Disulfosäure, welche von dem Calciumsalz von mittlerer Löslichkeit herrührt, liefert mit Kali geschmolzen das Dihydrooxynaphtalin von Darmstädter und Wichelhaus (*Ann. Chem.* 152, 306). Die Disulfosäure aus dem löslichsten Calciumsalz liefert ein neues Dihydrooxynaphtalin, welches aus Wasser in langen, feinen Nadeln krystallisirt, die bei 158° schmelzen. Es ist in Wasser weniger löslich, wie das von Darmstädter und Wichelhaus und giebt nicht die für das letztere von Griess angegebene Reaction, wonach eine alkalische Lösung desselben durch eine Spur von Orthodiazopbenolsulfonat schön roth gefärbt wird. Die dritte Disulfosäure, aus dem am wenigsten löslichen Calciumsalz stammend, geht beim Schmelzen mit Kali in β -Naphtolsulfosäure über, letztere identisch mit der Säure, welche man nach Schaeffer (*diese Berichte* II, 90) aus β -Naphtol und Schwefelsäure gewinnt. Die Identität wurde zumal an den Bromderivaten festgestellt. Das einfach gebromte Kaliumsalz wird leicht gewonnen, wenn man zu einer kalten gesättigten Lösung von naphtolsulfosaurem Kali die berechnete Menge Brom tropfen lässt und den Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei Anwendung der doppelten Menge Brom erhält man ein zweifach substituirtes Produkt; lässt man die vierfache Menge Brom auf eine Lösung des Salzes in Eisessig wirken, so erhält man ein in dunkelgelben Blättern krystallisirendes Salz, welches die Autoren für bromoxynaphtachinensulfosaures Kali, $C_{10}H_4O_2(OBr)SO_3K$, halten. Mit Chlor wird das analoge Chlorderivat erhalten. Wird das β -naphtolsulfosaure Kali neuerdings und mit Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln mit Kali geschmolzen, so resultiren zwei verschiedenen krystallisirende Produkte, mit deren Untersuchung die Autoren noch beschäftigt sind.

Schotten.

Ueber Dichinolylin von F. R. Japp und C. C. Graham (*Chem. soc.* 1881, I, 174). Wird Chinolin mit dem gleichen Volum Benzoylchlorid sechs Stunden lang auf 240—250° erhitzt, so resultirt eine krystallinische Masse. Dieselbe wird mit starker Salzsäure ausgekocht, die salzsaure Lösung mit Aether ausgeschüttelt, um Benzoesäure und harzige Verunreinigungen zu entfernen, und nach dem Eindampfen auf ein kleines Volum mit Natronlauge versetzt. Es scheidet sich dann eine starre Base aus, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von anhaftendem Chinolin befreit wird. So gereinigt erscheint sie in seideglänzenden Blättchen, die bei 191° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Sie löst sich in heissem Alkohol, in Chloroform und in kochendem Benzol, wenig in Aether, fast garnicht in kaltem Alkohol. Aus einer Lösung in starker Säure wird sie durch Wasser ausgefällt. Die Base, die den Namen Dichinolylin erhält, hat die Zusammensetzung: $C_{18}H_{12}N_2$; mit

Platinchlorid verbindet sie sich in stark saurer Lösung zu einem schwer löslichen Doppelsalz von der Formel $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$. Ueber den Verlauf der Reaktion, in welcher zwei Moleküle Chinolin unter Abgabe von je einem Atom Wasserstoff zu der neuen Base zusammentreten, hoffen die Verfasser nach fortgesetzter Untersuchung Rechenschaft geben zu können. Eine ganz analoge Reaktion ist nach der Ansicht des Referenten die von A. W. Hofmann (*diese Berichte* XIII, 1229) mittels der Säurechloride bewirkte Condensation des Methenylamidophenylmercaptans.

Schotten.

Untersuchungen zum Zweck der Synthese des Thymols von E. Paternó und F. Canzoneri (*Gazz. chim.* XI, 124—137). Indem als festgestellt erachtet wurde, dass Thymol und Cymol denselben Kohlenwasserstoff enthalten und Thymol und Carvacrol nur durch die relative Stellung der Hydroxyle von einander verschieden sind, wurden 2 Versuche gemacht, auf anderen als den bisher benutzten Wegen Oxycymol darzustellen, um so möglicherweise Thymol zu erhalten. Als Ausgangspunkte sollten Bromcymolsulfosäure und Cymidin dienen. — Um nicht, wie C. Colombo (*diese Berichte* XI, 1749), ein Gemenge von Bromcymolsulfosäuren zu erhalten, wurde zunächst Bromcymol unter Abkühlung am Rückflusskühler mit Sulfurylchlorhydrin in kleinen Portionen gemischt und endlich bei 100° digerirt. Auf Zusatz von Wasser schied das Reaktionsprodukt ein bald erstarrendes Oel ab, welches sich als Bromcymolsulfochlorid erwies, während Bromcymolsulfosäure in Lösung ging. Diese, als Barytsalz gereinigt, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, krystallisirt in feinen Nadeln oder auch in prismatischen Tafeln, ist löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Wasser, schmilzt im wasserfreien Zustande bei $130\text{—}132^\circ$ und hat aus Wasser krystallisirt die Zusammensetzung $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot Br \cdot SO_3H + 3H_2O$. Das Kalisalz, das Barytsalz, $(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2 \cdot Ba + 5H_2O$, das Bleisalz (mit $4H_2O$ Krystallwasser) und das Chlorid, $C_{10}H_{12} \cdot Br \cdot SO_2Cl$, (Schmelzp. $80\text{—}81^\circ$) wurden analysirt. Das Amid, $C_{10}H_{12}Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$, schmilzt bei 191° . Durch Reduktion desselben wurde ein leider nicht ganz chlorfreies Amid von 112° Schmelzpunkt erhalten.

Zum Vergleich mit obiger Säure wurden zwei Versuche der Sulfosäurearstellung aus Bromcymol mittels Schwefelsäure gemacht, deren einer, mit gleichen Theilen Bromcymol, rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure, ein schwer trennbares Säuregemisch lieferte, aus welchem besonders die vorhin beschriebene Sulfosäure gewonnen wurde, deren Barytsalz 11.09 pCt. (das Bleisalz 8.34 pCt.) Krystallwasser enthält und eine Löslichkeit in Wasser von 1.35:100 besitzt. Der andere Versuch mit 400 g Bromcymol, 30 g gewöhnlicher und 300 g rauchender Schwefelsäure liess ein Gemenge von wesentlich

zwei Sulfosäuren entstehen, von denen eine rein dargestellt werden konnte. Ihr Barytsalz enthält 9 Moleküle Krystallwasser (18.35 pCt.) und löst sich im Verhältniss 0.67 : 100 in Wasser von 11°. Das Bleisalz enthält $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser (9.29 pCt.).

Um behufs Umwandlung in Oxycymol Cymidin darzustellen, wurde das Nitrocymol mit Zinn und Salzsäure reducirt, ohne dass jedoch eine bessere Ausbeute als durch Destillation mit Eisenfeile und Essigsäure erhalten worden wäre. Das Cymidin wurde bei Gegenwart von viel Wasser in schwefelsaures Diazocymol umgewandelt und letzteres durch Aufkochen zerlegt. Das gebildete Phenol, durch Dampfdestillation von harzartigen Massen getrennt, siedet grösstentheils zwischen 228—234°. Sein Nitrosoderivat schmilzt bei 152—153° (Schmelzpunkt des Nitrosocamphothymols), während Nitrosothymol bei 155—156° schmilzt. Die daraus gewonnene Nitroverbindung konnte in Folge Mangels an Material nicht krystallisirt erhalten werden. Alle Resultate scheinen darauf zu deuten, dass das aus Cymidin entstandene Phenol Camphophenol war. Mylius.

Vorläufige Notiz über einen neuen Pflanzenfarbstoff von S. P. Sadtler und W. L. Rowland (*Americ. Chem. Journ.* 1881, 22). Das von der Westküste von Afrika stammende Beth-a-barraholz ist schwer, sehr hart, zäh, und einer grossen Politur fähig; die Farbe gleicht der des gewöhnlichen Wallnussbaumholzes, der Querschnitt dem des Fernambuc- und Sappanholzes. Bei genauer Prüfung sieht man, dass die Zwischenräume der Fasern, ähnlich wie beim Rhabarber und beim Araroba- oder Goapulver, mit einem gelben krystallinischen Pulver angefüllt sind. In dieser Beziehung unterscheidet sich das Holz vom Blauholz und Rothholz. Der Farbstoff wurde aus den Raspelspähnen durch heisses Wasser extrahirt, dem etwas Soda zugesetzt war. Aus der filtrirten, tief weinrothen Lösung fällte Essigsäure einen flockigen Niederschlag, der, wiederum aus Weingeist umkrystallirt, in gelben Blättchen und Nadeln erschien. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, kaustischen und kohlen-sauren Alkalien und zwar mit rother Farbe, wenig löslich in heissem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. Die Elementaranalyse des bei 125° getrockneten Farbstoffs führte zur Formel $C_{28}H_{29}O_5$, des bei 100° getrockneten zur Formel $C_{28}H_{29}O_5 + 3H_2O$. Natriumamalgam reducirt ihn leicht, Salpetersäure oxydirt ihn nur schwierig, in ammoniakalischer Lösung der Luft ausgesetzt oxydirt er sich nicht; mit Kali geschmolzen liefert er keine Pyrogallussäure. In diesen Punkten unterscheidet er sich, abgesehen von der Zusammensetzung, vom Hämatoxylin. Er hat dagegen in mancher Beziehung Aehnlichkeit mit dem Farbstoff des Rhabarbers und dem von Liebermann und Seidler (*diese Berichte* XI, 1603) aus dem Goapulver gewonnenen Chrysarobin. Schotten.

Ueber das ätherische Oel von *Licari Kanali* oder *Rose femelle* von H. Morin (*Compt. rend.* 92, 998). Unter der Bezeichnung *Essence de Linaloës*, welche früher einem vom Citronenholz stammenden Produkt mexicanischen Ursprung gegeben war, wird jetzt aus der französischen Guyana ein ätherisches Oel importirt, mit welchem das *Licari kanali* oder das Holz von *Rose femelle*, der weissen Ceder von Cayenne, imprägnirt ist. Das Licariöl ist eine klare, schwach gefärbte Flüssigkeit, leichter als Wasser, von angenehmem, zugleich an Rosenöl und Citronenöl erinnerndem Geruch, mit russender Flamme brennbar, bei -20° nicht erstarrend. Es enthält eine kleine Menge Wasser aufgelöst, von welchem es nur durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium, oder durch langes Stehen über demselben befreit werden kann. Es siedet fast vollständig bei 198° (755 mm Bar.), hat das specifische Gewicht 0.868 bei 15° , ist linksdrehend ($[\alpha]_D = -19^{\circ}$ bei 15°) und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Es ist leicht löslich in Weingeist, Aether, Glycerin, wird durch Kaliumhydrat nicht verändert, von Brom und Jod, von Salpetersäure und Schwefelsäure lebhaft angegriffen und absorbiert Salzsäuregas, indem es eine schwere, campherartig riechende Flüssigkeit liefert. Durch geschmolzenes Chlorsink wird es unter starker Wärmeentwicklung in Wasser und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der eine dicke Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruch ist, zersetzt.

Pinner.

Ueber die Acetylderivate der Cellulose von Franchimont (*Compt. rend.* 92, 1053). Beim Behandeln der Cellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure entstehen ausser dem vom Verfasser früher beschriebenen krystallinischen Körper noch zwei Verbindungen, von denen die eine ein weisses Pulver ist, das sich sehr wenig in kochendem Weingeist, ziemlich gut in kochendem Amylalkohol, leicht in Essigsäure, sehr leicht in Nitrobenzol löst und 49.2 pCt. Kohlenstoff, 5.4 pCt. Wasserstoff und 62.2—62.5 pCt. Essigsäure bei der Analyse ergab. Diese Verbindung schmilzt anscheinend unter Zersetzung bei 232° und liefert beim Kochen mit Barytwasser weisse Flocken, die unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in ammoniakalischer Kupferoxydlösung sind. — Die zweite Verbindung ist unlöslich in Amylalkohol. In kochender Essigsäure löst sie sich zu einer sehr dicken gelatinösen Flüssigkeit und wird auf Zusatz von Wasser als anfangs durchsichtige, dann weisse Gelatine gefällt. Ebenso löst sie sich in heissem Nitrobenzol und giebt damit auch in verdünnter Lösung beim Erkalten eine durchsichtige Gallerte. Sie enthält 50.1 pCt. Kohlenstoff, 5.69 pCt. Wasserstoff und 60.39 pCt. Essigsäure. Dieselbe Verbindung entsteht beim Behandeln von Cellulose mit Essigsäureanhydrid und Chlorsink.

Pinner.

Ueber eine Verbindung von Jodoform mit Strychnin von Lextrait (*Compt. rend.* 92, 1057). Sättigt man eine heisse concentrirte Jodoformlösung mit Strychnin, so scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung beider in langen prismatischen Nadeln aus, die aus 3 Molekülen Strychnin und 1 Molekül CHJ_3 bestehen, am Licht sich in ihre Bestandtheile zersetzt, sehr schwer in Alkohol (bei 15° löst 1 L 98 pCt. Alkohol 3.4 g), leicht in Aether und Chloroform sich löst und sehr schnell in dieser Lösung sich zersetzt. Schon bei 90° beginnt die Verbindung unter Gelbfärbung zu zerfallen, bei 130° wird sie schwarz und durch Kochen mit Wasser wird sie vollständig zerlegt.

Chinin scheint eine ähnliche Verbindung zu liefern, doch konnten nur amorphe Substanzen ohne constante Zusammensetzung gewonnen werden.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Bacillus Amylobacter (Clostridium butyricum) im Darm-inhalte von H. Nothnagel (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 19). Der Bacillus Amylobacter (van Tieghem) kommt sehr häufig in den Excrementen vor und kann ausser durch die mikroskopische Untersuchung durch die auf Jodzusatz in charakteristischer Weise eintretende Blaufärbung erkannt werden. Die genannte Bacterienform ist in den menschlichen Excrementen, wie es scheint, zuweilen mit Hefesporen verwechselt worden. Da nach Riesenfeld und Brieger (*Zeitschr. physiol. Chem.* 3, 148) Buttersäure im Darminhalt vorkommt, so liegt es nahe, die Buttersäuregährung mit demselben in Verbindung zu bringen.

Baumann.

Ueber die Herkunft und klinische Bedeutung der sogen. Spermakryalle von P. Fürbringer (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 19). Die von Böttcher entdeckten mit den sogen. Charcot'schen Krystallen identischen „Spermakryalle“, welche aus dem Phosphate einer neuen organischen Basis (Schreiner, *diese Berichte* XI, 2028) bestehen, stammen aus dem Prostatasecret. Im isolirten Absonderungsprodukte der lebenden Drüse entstehen die Krystalle erst nach Zusatz von Phosphorsäure, resp. Phosphaten. Der charakteristische Spermageruch ist dem Hodensecrete selbst nicht eigen, sondern wird durch den Gehalt des Prostatasecretes an Derivaten der Schreiner'schen Basis bewirkt; der Geruch verschwindet mit der vollkommenen Ueberführung dieser Körper in die phosphorsaure Verbindung.

Baumann.

Ueber die Verschiedenheit der Hydratationsvorgänge bei der Peptonisation unter verschiedenen Bedingungen von A. Danilewsky (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 66—69 und 81—83). Die im allgemeinen noch wenig charakterisirten Substanzen, welche bei der Peptonisation des Eialbumins durch Pepsin und Säure, durch Trypsin und Alkali, und durch Trypsin und Säure als Zwischenprodukte auftreten, bezeichnet Verfasser als Syntoprotalbumingruppe, Protalbumingruppe und Glukoprotalbumingruppe. Zu ihrer Darstellung werden die Verdauungsflüssigkeiten schwach angesäuert kurze Zeit auf 75 bis 80° erwärmt und neutralisirt; der Neutralisationsniederschlag wird mit kaltem 20—30 procentigem Alkohol ausgewaschen. 50 procentiger kochender Alkohol löst aus diesem Niederschlage die gesuchten Verbindungen auf, die beim Erkalten wieder in Flocken ausgeschieden werden. Die Unterschiede der Reaktionen der 3 genannten Körpergruppen sind in einer grösseren Tabelle zusammengestellt; dieselben beziehen sich auf den Aschegehalt, Reaktionen gegen Lakmus, mehr oder weniger reichliche Bildung von Schwefelblei beim Kochen mit Natronlauge und Bleioxyd, die Reaktion der alkoholischen Lösungen, die Farbe des Verdampfungsrückstandes der Substanzen mit Alkohol und einer Spur von Essigsäure und ähnliche Eigenschaften. — Lässt man die Uebergangsstufen durch weitere Hydratation mittelst Fermenten in ihnen entsprechende Peptone übergehen, so ergeben sich bei der Vergleichung dieser Produkte viel weniger scharfe Unterschiede als zwischen den ersteren. Verfasser kommt zu dem Schlusse, dass 1) die Hydratationsvorgänge der Peptonisation an verschiedenen Orten des Albuminmoleküls erfolgen können und dass 2) diese Stellen des Moleküls durch die Verhältnisse, in welchen die Fermente zu wirken genöthigt sind, bestimmt werden.

Baumann.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf den Glykogengehalt der Froschmuskeln, vorläufige Mittheilung von J. Schiffer (*Centralbl. med. Wissensch.* 1880, 322). Der Glykogengehalt der Muskeln von Fröschen, welche in gleichmässiger Kellertemperatur überwinterten, zeigten einen erheblich erhöhten Glykogengehalt, wenn die Thiere für einige Zeit in eine Temperatur von 30—35° gebracht worden waren. Die Muskeln der unmittelbar aus dem Keller entnommenen Frösche ergaben in einem Falle einen Glykogengehalt von 0.77 pCt., während die Muskeln an anderen Thieren die 3 Stunden bei 35° gehalten worden waren 1.09 pCt. und von Thieren, die 24 Stunden lang einer Temperatur von 30—35° ausgesetzt waren, 1.33 pCt. Glykogen enthielten.

Baumann.

Analytische Chemie.

Ueber ein besonderes Reagens zur Unterscheidung der Ptomaïne von den Pflanzenalkaloïden von P. Brouardel und E. Boutmy (*Compt. rend.* 92, 1056). Bekanntlich besitzen die Ptomaïne (die Cadaveralkaloïde) die grösste Aehnlichkeit mit den Pflanzenbasen, so dass sie bei der gewöhnlichen Untersuchung auf letztere zu Irrthümern Veranlassung geben können. Verfasser schlägt daher vor, das nach gewöhnlichen Methoden isolirte vermeintliche in Sulfat verwandelte Pflanzengift einer Vorprüfung zu unterwerfen durch Zusatz von etwas rothem Blutlaugensalz, welches durch die Ptomaïne sofort reducirt wird und dann mit Eisenchlorid Berliner Blau giebt. Von Pflanzenalkaloïden besitzt nur das Morphin die Fähigkeit, Ferricyankalium sofort zu Ferrocyankalium zu reduciren und das Veratrin reducirt nur Spuren von rothem Blutlaugensalz.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium von H. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chemie* 20, 236). Veranlasst durch eine Arbeit von A. Ditte (*Compt. rend.* 85, 402) hat der Verfasser die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium genau untersucht und giebt folgende Resultate: 1 L Einfach-Schwefelammoniumlösung löst bei 60° 0.0706 g Cadmiumsalz, 1 L Ammoniumsulfhydratlösung löst bei 60° 0.0677 g Cadmiumsalz, 1 L Zweifach-Schwefelammoniumlösung löst bei 60° 0.0773 g Cadmiumsalz. Demnach ist die Löslichkeit desselben durchaus nicht so gross wie Ditte angiebt und jedenfalls zu gering, um die Genauigkeit der gebräuchlichen Trennungsmethoden zu beeinträchtigen.

wiii.

Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure von A. Herzfeld und G. Feuerlein (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 191). Entgegen der Ansicht von Grupe und Tollens, dass die Phosphate, welche sich in citronensaurem Ammoniak lösen, in citronensauren Kalk und phosphorsaures Ammoniak umgewandelt werden (*diese Berichte* XIII, 1267) glauben die Verfasser, dass sich das Phosphat als ein Doppelsalz von phosphorsaurem Calcium und citronensaurem Ammonium löse und stützen diese Ansicht durch eine Reihe von Beobachtungen, besonders dadurch, dass es ihnen gelungen ist durch Ammoniak ein Ammoniumcalciumphosphat auszufällen. Die Vorwürfe, welche Crispo (*Journ. d'Agricult. pratique*, Août 1880) der Petermann'schen Methode macht, werden für ungerechtfertigt erklärt, der Einfluss der Bildung des phosphorsauren Ammoniakkalksalzes auf die Resultate der Petermann'schen Methode geprüft und gefunden, dass der Kalkgehalt des Magnesianiederschlages in dem

Masse wächst als der Gehalt der Flüssigkeit an citronensaurem Ammoniak abnimmt, so dass sich derselbe durch einen Zusatz von citronensaurem Ammoniak wohl ganz vermeiden lassen würde, wenn nicht andererseits durch diesen die Vollständigkeit der Magnesiafällung verhindert wird. Die Verfasser beschreiben ferner eine Methode welche der Fresenius-Neubauer-Luck'schen Differenzmethode ähnlich ist. Es wird dabei zunächst die Gesamtposphorsäure, dann die in Ammoncitrat unlösliche Phosphorsäure bestimmt und aus der Differenz die sogen. assimilirbare Phosphorsäure erhalten. Wird von dieser letzteren die wasserlösliche abgezogen, so erhält man die zurückgegangene Phosphorsäure. Die Lösung wird bereitet, indem 300 g feste Citronensäure in einer Schale mit 400 ccm Wasser übergossen und mit 325 g käuflichen kohlsauren Ammoniaks versetzt werden. Die Flüssigkeit wird unter häufigem Umrühren eine Stunde stehen gelassen und zum spec. Gewicht 1.105 verdünnt. Von präcipitirten Phosphaten werden 2.0 g, von Superphosphaten 5.0, von Ammoniak-superphosphaten 10 g verwandt. Die Substanz wird mit Ammoncitratlösung zerrieben, in ein 100 ccm Kölbchen gespült und eine Stunde bei 35—38° unter häufigem Schütteln digerirt. (Bei Superphosphaten muss zuerst die wasserlösliche Phosphorsäure ausgewaschen werden). Der Rückstand wird filtrirt und mit 150 ccm Ammoncitrat ausgewaschen. Wichtig ist die Anwendung von gutem Filtrirpapier um ein klares Filtrat zu erhalten und einer Saugröhre um die Operation zu beschleunigen. Das Auswaschen darf nicht über 2 Stunden in Anspruch nehmen, wenn man gute Resultate erhalten will. Wasser darf zum Auswaschen nicht verwendet werden. Das Filter wird verascht, das Ganze in Salpetersäure gelöst und 10 Minuten gekocht, in einen 100 ccm Kolben filtrirt mit KOH nahezu neutralisirt und zur Marke aufgefüllt. Die Flüssigkeit wird in eine Flasche gegossen, welche 25 ccm essigsaures Natron (100 g essigsaures Natron, 100 ccm Essigsäure, 1000 ccm H₂O) enthält, mit derselben Flüssigkeit ausgespült und 2 mal 50 ccm dieses Gemenges werden mit Uranlösung titirt. In 8 Stunden sind leicht 20 Bestimmungen der assimilirbaren Phosphorsäure in präcipitirten Phosphaten nach dieser Methode auszuführen. Die Resultate stimmen bis auf 0.2 pCt. mit den nach Petermann's Verfahren gewonnenen überein. Letzteres liefert etwas zu hohe Resultate weil der Magnesianiederschlag stets mit etwas Kalkdoppelsalz verunreinigt ist. Dieser Uebelstand lässt sich durch doppelte Fällung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia oder durch Titrirung der Phosphorsäure mittelst Uran vermeiden. Die Anwendung verschiedener Substanzmengen ist innerhalb der Grenzen von 1—2 g ohne Einfluss auf die Resultate (König, *diese Berichte* XIV, 277. S. a. *diese Berichte* XIV, 1042.)

Die quantitative Bestimmung der Chloride im Harn von E. Salkowski (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 178). Verfasser empfiehlt die Volhard'sche Methode der Chlorbestimmung (*diese Berichte* XI, 145) zur Ermittlung des Chlorgehaltes im Harn; die Ausführung ist folgende: 10 ccm Harn werden in einem Messkölbchen von 100 ccm zunächst auf ungefähr 60 ccm verdünnt, mit 2 ccm reiner Salpetersäure (1.2 spec. Gew.) angesäuert, und mit 15 ccm einer titrirten Silberlösung (1 ccm = 0.010 g NaCl) versetzt; man schüttelt um, füllt bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf und filtrirt. 80 ccm des Filtrats werden mit 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydammoniak versetzt und darin der Silbergehalt durch Titriren mit Rhodanammiumlösung bestimmt. Der Chlorgehalt des Harns berechnet sich aus der Differenz zwischen der vor dem Titriren zu dem Harn gesetzten Silbermenge und dem im Filtrate noch vorhandenen Silbergehalte. (Vergl. auch C. Arnold, *diese Berichte* XIV, 1217.)

Baumann.

Bestimmung des Phosphors im Stahl von J. O. Arnold (*Chem. News* 43, 147). Eine Vergleichung der beiden Methoden der Phosphorsäurebestimmung mit Molybdänsäure und mit Magnesiummischung hat folgende Resultate ergeben: Der Phosphor in einem Stahl kann aus der Lösung in Gegenwart der ganzen Menge des Eisens nicht vollständig mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt werden. Selbst wenn die grösste Meuge des Eisens wie bei dem Magnesiaprocess entfernt wird, fällt doch nicht alle Phosphorsäure bei einer hinreichend niedrigen Temperatur, um das bestimmte molybdänsaure Salz zu bilden. Wenn die Lösung gekocht wird, fällt alle Phosphorsäure mit wechselnden Mengen freier Molybdänsäure und kann nach der Lösung in Ammoniak und Zusatz von Salmiak, mit Magnesiumsalz vollständig als Am Mg PO_4 gefällt werden. — Bei Anwendung der Magnesiamedode allein (s. d. Original) erhält man zu niedrige Resultate wahrscheinlich wegen der Löslichkeit des Ammoniummagnesiumphosphats in dem zugesetzten citronensauren Salz. Es ist nöthig sich bei den Phosphorbestimmungen im Stahl stets gut ausgewaschener Filter zu bedienen.

Will.

Ueber Ammoniakbestimmung bei Wasseranalysen von G. W. Watson (*Chem. News* 43, 137). Der Verfasser hat gefunden, dass durch Abfiltriren der in einem Wasser suspendirten Substanz auch die Menge des sogenannten freien Ammoniaks beträchtlich vermindert wird, was bei dem Filtriren eines ammoniakhaltigen Wassers, das keine suspendirten Stoffe enthielt, nicht der Fall war.

will.

Analysen einiger Geysir-Absätze von H. Leffmann (*Chem. News* 43, 124).

Ueber die Bestimmung von Fett in Milch von W. M. Hamlet (*Chem. News* 43, 170). Die verschiedenen für die Bestimmung des Fetts in der Milch vorgeschlagenen Methoden sind kurz mitgetheilt (s. Lehmann, *Liebig's Annal.* 189, 358; Soxhlet, *Dingl. pol. Journ.* 223, 461; Wanklin, *Milk Analysis* S. 20; Church, *Laboratory Guide* S. 219). Als das zweckmässigste Verfahren wird das folgende empfohlen: 10 ccm der Milch werden bei 15.5° C. genau abgemessen und in dünne Glasschalen (5.5 cm im Durchmesser, 12 mm tief), oder statt dessen in solche von Kupfer- oder Aluminiumblech gebracht und im Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand, welcher etwa in einer Stunde trocken ist, wird mit der Schale in einem Mörser zerstoßen oder bei Anwendung von Metallschalen zerschnitten und die Stücke in eine unten durch einen Asbest- oder Glaswollepfropf geschlossene Extraktionsröhre gebracht, welche mit einer kleinen Flasche von bekanntem Gewicht und oben mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Der Milchrückstand wird dann etwa 4 mal mit Aether erschöpft, der Aether vom Fett abdestillirt und die Flasche im Wasserbade bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Das Ausziehen mit Aether wird erleichtert, wenn der Rückstand vorher durch Behandeln mit etwas Alkohol oder Schütteln mit etwas Essigsäure körnig gemacht wird. Vorhergehendes Ausfällen des Caseins mit Kupferacetat (nach Ritthausen) hatte keinen Einfluss auf die Resultate. Wichtig ist, dass die Milch stets bei derselben Temperatur gemessen wird. will.

Laboratoriums-Beobachtungen von F. Field (*Chem. News* 43, 180). Auf die rothe Farbe, welche bei der Lösung von Platinjodid in Jodkalium entsteht, (*d. Berichte* XIV, 693) haben Stärke, Rohr- und Traubenzucker, Gummi, Dextrin, Gelatine, Glycerin, salpetrige Säure, Oxalsäure, Harnstoff und Harnsäure keine Einwirkung. Dagegen wird dieselbe mehr oder weniger schnell zerstört durch Harn, Eiweiss, Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Cyankalium, Sulfocyanide und Flüssigkeiten, in welchen Fleisch oder vegetabilische Substanzen gekocht worden sind. Vielleicht haben diese Beobachtungen für Wasseruntersuchungen eine Bedeutung, insofern die Beständigkeit der Farbe einer solchen Lösung (50 ccm einer Lösung von 1 Thl. Platinchlorid in 500.000 Theilen einer sehr verdünnten Jodkaliumlösung) nach Zusatz des gleichen Volums der zu prüfenden Flüssigkeit auf die Abwesenheit von Eiweiss u. s. w. schliessen lässt. will.
