

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber das Chloralalkoholat von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 826). Die Bildung des Chloralalkoholats aus Chloral und Alkohol wurde in ähnlicher Weise wie früher (*Ann. chim. phys.* 5, XII, 536; XX, 521) diejenige des Chloralhydrates, calorimetrisch untersucht. Als Ausgangspunkt diente ein krystallisirtes Präparat, welches vier Jahre aufbewahrt worden war, um sicher sein zu können, dass dasselbe einen stabilen physikalischen Zustand angenommen habe. Gemessen wurde die Wärmeentwicklung beim Auflösen im Wasser des Calorimeters für verschiedene Zustände der Verbindung und daraus berechnet:

Die Wärmeentwicklung bei der Bildung aus Chloral und Alkohol der festen krystallinischen Verbindung	14.4 Cal.
der flüssigen Verbindung bei 50°, nahe dem Schmelzpunkt	9.8 -
der flüssigen Verbindung nahe dem Siedepunkt	8.5 -
der gasförmigen Verbindung (aus gasf. Bestandtheilen)	1.6 -

Um letztere Zahl zu erhalten, wurde der Dampf der Verbindung in das Wasser des Calorimeters geleitet. Dieser Dampf enthielt aber einen Ueberschuss von Alkohol (vgl. A. Naumann *diese Berichte* XII, 738), wodurch sie noch unsicherer wird, als sie ohnedies nach der Art der Beobachtung und Berechnung schon ist. Nach der herrschenden Ansicht, wonach jener Dampf ein Gemenge von Alkohol und Chloral ist, müsste sie = Null sein. Die Zahl repräsentirt übrigens auch nach Berthelot's Ansicht nur einen Theil der Verbindungswärme, da das Alkoholat bereits im flüssigen und sogar im festen Zustand deutliche Anzeigen von theilweiser Zersetzung zeige. Berthelot findet die specifische Wärme im flüssigen Zustand um $\frac{1}{4}$ grösser, als die Summe der specifischen Wärmen von Wasser und Alkohol, welcher Ueberschuss die Dissociation verrathe. — In der krystallisirten Verbindung kann der Alkohol durch Wasser verdrängt werden, was nach Berthelot's Messung eine Wärmebindung erfordert. Diese sei aber nur zu erklären durch die Annahme einer Dissociation schon im festen Zustand.

Horstmann.

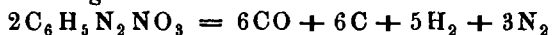
Studie über Energie producirende chemische Processe von F. Wald, (*Wiener Monatshefte* II, 171—191). Die Abhandlung ist rein theoretischen Inhaltes. Sie beschäftigt sich mit der Frage, warum eine Reihe mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbundener

Processe, z. B. die Bildung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff, nicht oder doch nur in Folge äusserer Einflüsse stattfinden. Er glaubt, dass man in vielen solchen Fällen ein direktes Hinderniss für die Einwirkung der Moleküle aufeinander, einen Widerstand von Aetherhüllen z. B., nicht annehmen braucht, weil die Bewegungsenergie, welche bei der Einwirkung aus chem. Spannkraft entsteht und auf die Atome übergeht, selbst ein solches Hinderniss darstellen könne. Diese Energie nämlich, wenn sie dem System der reagirenden Moleküle nicht entzogen wird, reicht aus, in chem. Spannkraft verwandelt, den ursprünglichen Zustand genau wiederherzustellen; als Wärme aber müsste sie häufig, wie man leicht berechnen kann, das System hoch über die Temperaturen erhitzen, bei welchen dasselbe in dem neuen Zustand bestehen bleiben kann. Es müsste in Folge dessen der alte Zustand sofort wieder sich herstellen und der ganze Vorgang bliebe unserer Wahrnehmung unzugänglich. Die erzeugte Bewegungsenergie muss daher dem System entzogen werden, wenn die Einwirkung stattfinden soll. Wenn man nun mit den Ergebnissen der neueren Molekularphysik annehmen darf, dass die Moleküle durch relativ grosse Zwischenräume getrennt sind, und dass ein Zusammenstoss mehrerer Moleküle, wie er zur Wechselwirkung derselben nothwendig, ein verhältnissmässig seltenes Ereigniss ist, welches sich so rasch vollzieht, dass unbetheiligte Moleküle in der Regel nicht in genügender Nähe sich befinden, um die überschüssige Energie aufnehmen zu können, so muss diese Energie auf die reagirenden Moleküle beschränkt bleiben und die Reaktion in der angedeuteten Weise verhindern. Eine Reaktion wird nach dieser Erklärung sich um so weniger leicht ohne äussere Einflüsse vollziehen, je mehr Moleküle zu derselben zusammentreffen müssen, je grösser die auftretende Menge von Bewegungsenergie (Wärme) ist, und je niedriger die Dissociationstemperatur der neugebildeten Verbindungen liegt. Verfasser sucht zu zeigen, wie dieses Hinderniss durch äussere Einflüsse beseitigt werden kann, und bringt eine Reihe von Thatsachen, welche für seine Ansicht sprechen sollen. Er erkennt aber an, dass sie wohl kaum zur Erklärung aller diesbezüglichen Erscheinungen genügt.

Horstmann.

Ueber das Diazobenzol-Nitrat von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 92, 1074). Die Arbeit schliesst sich an die Untersuchung der Eigenschaften des Knallquecksilbers (*diese Berichte* XIIIa, 1138) an und soll nach demselben Plane noch über andere Explosivstoffe ausgedehnt werden, wesentlich im Interesse der Sprengtechnik. Von Interesse für die allgemeine Chemie ist etwa Folgendes: die Verbrennung des Diazobenzolnitrats ($C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3 = 167$) in reinem Sauerstoff erzeugt bei constantem Volum 783.9 Cal., entsprechend 782.9 Cal. bei constantem Druck. Daraus folgt die Bildungswärme

aus den Elementen (C als Diamant) = — 47.4 Cal., oder = — 89.8 Cal., wenn man sich die Salpetersäure vorher gebildet denkt [(N, O₃, H) = + 41.4]. Der Energieüberschuss der Verbindung über ihre Bestandtheile ist also ein sehr beträchtlicher. — Bei der Explosion ohne Sauerstoffzutritt, durch einen glühenden Platindrath eingeleitet, werden 114.8 Cal. frei. Die auftretenden gasförmigen Produkte bestehen hauptsächlich aus Kohlenoxyd (welches allen Sauerstoff enthält), Wasserstoff und Stickstoff, neben etwas Blausäure und Sumpfgas. Ein Theil des Stickstoffs und Wasserstoffs findet sich auch in der als unfühlbare Pulver zurückbleibenden Kohle. Die glatte Zersetzung nach der Gleichung:



müsste 201.6 Cal. liefern, statt 114.8 Cal. wie gefunden. In den complicirteren Produkten der Reaction, namentlich in der stickstoffhaltigen Kohle werden noch 86.8 Cal. zurückgehalten. Diese Produkte enthalten demnach einen grösseren Energieüberschuss gegenüber den Elementen, als die Verbindung selbst vor der Explosion. — Ausserdem enthält die Arbeit noch Angaben über den Druck der Explosionsgase bei verschiedener Ladungsdichtigkeit. Das specifische Gewicht des Diazobenzolnitrats fand sich im Volumenometer = 1.37.

Horstmann.

Ueber die angebliche Erhitzung des Eises von A. Wüllner (*Ann. Phys. Chem.* 1881, 105—110). Der von Carnelley beschriebene Versuch (*diese Berichte* XIII, 2230 und XIV, 354) wurde in einem sehr einfachen, mit der Quecksilberpumpe verbundenen Apparate wiederholt mit dem von Carnelley beobachteten Erfolg. Allein es wurde keine Temperaturerhöhung über 0° beobachtet, so lange die Thermometerkugel ganz von Eis umgeben war, vielmehr war die Temperatur des Eises meist unter 0°, wie bei dem von L. Meyer (*diese Berichte* XIV, 718) mitgetheilten Versuch. Demnach ist zur Erklärung der von Carnelley beobachteten Thatsachen kein neues Naturgesetz zu suchen. (Es bestätigt sich also die Richtigkeit der Auffassung von L. Meyer, in *diesen Berichten* XIII, 1831—1833.)

Mylius.

Volumen gemischter Flüssigkeiten von Frederick D. Brown (*Chem. soc.* 1881, 202—213). Verfasser untersuchte die Volumänderungen, welche beim Mischen indifferenten Flüssigkeiten auftreten, indem er die specifischen Gewichte der Mischungen bei gleicher Temperatur (20° C.) bestimmte. Indem er die Mischungen in verschiedenen Verhältnissen herstellte, gewann er Werthe, welche Punkte stetig verlaufender Curven bilden. Mischungen von CS₂ mit C₆H₆ und CCl₄ mit CS₂ ergaben wie die von Bussy und Buignet (*Compt. rend.* 59, 637 und 64, 330) untersuchten C₂H₆O mit CS₂ und CHCl₃ mit CS₂ eine Vermehrung des Volums, während CCl₄ mit C₆H₆

ebenso wie nach den genannten französischen Forschern $C_4H_{10}O$ mit CS_2 , C_2H_6O mit $CHCl_3$, C_2H_6O mit $C_4H_{10}O$ eine Verminderung des Volumens aufwiesen. Verfasser suchte zu ermitteln, ob diese Volumänderungen durch die Verschiedenheit gewisser physikalischer Eigenschaften bedingt seien; aber Dichloräthyl und Benzol, welche nahezu gleiche Dampfspannung besitzen, wie auch Dibromäthyl und Benzol, welche verschiedene Siedepunkte jedoch nahezu gleiche Molecularvolumina besitzen, mischen sich unter Volumvergrößerung und zwar ist die Dichtigkeitsveränderung in beiden Fällen von fast gleicher Grösse. Da auch die Mischungen von Toluol mit vierfach Chlorkohlenstoff Volumänderungen zeigen, welche mit denen von Benzol mit Chlorkohlenstoff zusammenfallen, so schliesst der Verfasser, dass die Volumänderungen bei Mischungen Functionen der chemischen Constitution seien.

Schertel.

Anorganische Chemie.

Ueber die Absorption von Sonnenstrahlen durch das Ozon der Atmosphäre von W. N. Hartley (*Journ. chem. soc.* 220, 111 bis 128). In einer umfangreichen Arbeit ist die Absorption, welche das Ozon auf das Sonnenlicht ausübt, untersucht worden. Dabei wurden zunächst die Methoden zur Bestimmung des Ozongehalts der Luft geprüft und die Methode von Levy (Durchsaugen der Luft durch eine Lösung von arsenigsäurem Kali und Jodkalium, und Titirung der unveränderten arsenigen Säure) adoptirt. Dann wurde die Frage erörtert, ob Ozon ein constanter Bestandtheil der höheren Luftschichten ist, in welchem Verhältniss es wahrscheinlich darin enthalten und welches das Maximum der Absorptionswirkung des Ozons auf die ultravioletten Strahlen ist. Die Resultate sind in folgende Sätze zusammengefasst: Das Ozon ist in der That ein constanter Bestandtheil der höheren Atmosphäre und ist dort in grösserer Menge als nahe der Erdoberfläche enthalten. Die Menge des atmosphärischen Ozons ist genügend dafür, dass ihm die Begrenzung des Sonnenspektrums in dem ultravioletten Theil zugeschrieben werden kann. Es ist nicht nöthig, die Möglichkeit einer Absorption durch sehr dicke Schichten von Sauerstoff oder Stickstoff in Rechnung zu ziehen. Die blaue Farbe der Atmosphäre ist dem Ozon zuzuschreiben.

Will.

Ueber die Dichte des Sauerstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in flüssigem Zustande bei Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit von L. Cailletet und P. Hautefeuille (*Compt. rend.* 92,

1086). Verfasser haben früher bereits mitgetheilt, dass sie ein Gemenge von Kohlensäure oder Stickoxydul mit den erwähnten drei elementaren Gasen durch starken Druck bei verhältnissmässig hoher Temperatur (0° und -23°) condensirt haben, um daraus das spec. Gewicht der drei Stoffe in flüssigem Zustande zu bestimmen und sie geben jetzt die gefundenen Zahlen. Das Ausdehnungsvermögen der Kohlensäure und des Stickoxyduls wird durch die Gegenwart der erwähnten drei Elemente sehr bedeutend erhöht. Die Dichte des flüssigen Sauerstoffs berechnet sich

bei 0° und bei 200 Atm.-Druck	=	0.58
- - - - 275	-	= 0.65
- - - - 300	-	= 0.70
bei -23° und bei 200	-	= 0.84
- - - - 275	-	= 0.88
- - - - 300	-	= 0.89

Die Dichte des flüssigen Stickstoffs ist

bei 0° und bei 200 Atm.-Druck	=	0.37
- - - - 390	-	= 0.38
bei -23° und bei 200	-	= 0.41
- - - - 250	-	= 0.42
- - - - 300	-	= 0.44

Die Dichte des Wasserstoffs ist

bei 0° und bei 275 Atm.-Druck	=	0.025
- - - - 300	-	= 0.026
bei -23° und bei 275	-	= 0.032
- - - - 300	-	= 0.033

Daraus berechnen sich die Atomvolumina bei -23° für Sauerstoff = 17, für Wasserstoff = 30.3, für Stickstoff = 31.8. Pinner.

Einwirkung der Kohlensäure auf Baryt und Strontian von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 92, 1110). Vor Kurzem hat Verfasser gezeigt, dass, wenn über frisch gebrannten und auf 550° erhitzten Kalk Kohlensäure geleitet wird, das Gas mit grosser Begierde absorbiert wird und der Kalk dadurch hellroth glühend wird. Es wurde jetzt derselbe Versuch mit Baryt und Strontian gemacht und es zeigte sich, dass auch diese beiden Basen und namentlich der Baryt hierbei hellglühend werden. Temperaturmessungen mit dem Platin-Pladiumpyrometer von Becquerel ergaben, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf die drei Basen in je einem 200ccm fassenden und mit Spirituslampen auf die geeignete Temperatur erhitzten Ballon die Temperatur beim Kalk auf 900° , beim Strontian auf 1050° , beim Baryt auf 1200° steigt. Aber auch Baryt und Strontian geben ebenso wenig wie der Kalk neutrales Carbonat. Leitet man über dunkelroth

glühendes Barymsuperoxyd Kohlensäure, so tritt unter grosser Wärmeentwicklung heftige Sauerstoffabspaltung ein.

Pinner.

Einwirkung des Lichts auf Bromsilber von G. Noël (*Compt. rend.* 92, 1108). Von der Ansicht ausgehend, dass die Einwirkung der Sonnenstrahlen auf Bromsilber bei kurzer Exposition vorübergehender Natur ist, hat Verfasser 30 photographische Platten exponirt und ohne das Bild hervorzurufen, diese Platten im Dunkeln aufbewahrt. Nach mehrmonatlichem Liegen konnte durch die gebräuchlichen Mittel keine Spur eines Bildes mehr hervorgerufen werden und die Platten erwiesen sich nachher ebenso lichtempfindlich, wie nicht exponirte Platten, Hierbei zeigte sich bei den verschiedenen Arten von photographischen Platten der Unterschied, dass die mit Bromsilber-Collodiumemulsion bedeckten schon nach zwei Monaten jede Spur von Veränderung durch die erste Exposition verloren hatten, die mit bromirtem Collodium und Silbernitrat hergestellten, nach mehr als fünf Monaten, und die mit Bromsilber-Gelatineemulsion bedeckten Platten erst nach mehr als sieben Monaten, so dass mit der Lichtempfindlichkeit auch die Zeitdauer, bis zu welcher die Einwirkung des Lichts wieder verschwunden ist, wächst.

Pinner.

Ueber die Hydrate des Chlorcalciums von H. Lescoeur (*Compt. rend.* 92, 1158). Verfasser hat durch Bestimmung der Tension einer Mischung von Chlorcalcium mit verschiedenen Mengen Wasser die Anzahl der Hydrate, welche das Chlorcalcium zu bilden vermag, festzustellen gesucht. Bezeichnet n die Anzahl der Mol. H_2O , welche auf 1 Mol. $CaCl_2$ in der Mischung enthalten ist, so ist die Dampfspannung h bei 100° :

$n = 81.38$	$h = 740$ mm	$n = 3.95$	$h = 134$ mm
13.73	580 -	3.12	132 -
9.95	433 -	2.09	132 -
5.25	204 -	1.99	60 -
4.38	133 -	1.03	59 -
4.04	132 -	0.87	26 (?)
		0.46	14 (?)

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Tension sich allmählich vermindert, bis $n = 4$ ist, um dann = 132 zu werden und constant zu bleiben, bis $n = 2$ ist. Sobald n unter 2 sinkt, wird die Tension plötzlich auf die Hälfte vermindert, auf 60 und bleibt constant bis $n = 1$ ist. Wird n kleiner als 1, so nimmt die Tension wieder plötzlich ab, jedoch konnte dieselbe nicht mehr mit Sicherheit bestimmt werden. Es ist demnach durch diese Bestimmungen erwiesen, dass ausser dem Hydrat $CaCl_2 + 6H_2O$, welches bei 100° nicht mehr existenzfähig ist, noch die Hydrate $CaCl_2 + 4H_2O$ und $+ 2H_2O$ und sehr wahrscheinlich $+ H_2O$ existiren. Andererseits hat jedoch

Thomsen bei der Bestimmung der Lösungswärme des Chlorcalciums gefunden

$$(\text{CaCl}_2, \text{aq.}) = 4 \times 3850 + 2 \times 3175 - 4540 \text{ cal.},$$

dass die vier ersten Mol. H_2O gleiche Wärmetönung hervorbringen. Verfasser glaubt jedoch, dass seine Methode zur Bestimmung der Hydrate exactere Resultate liefere, als die von Thomsen angewandte Methode.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Quecksilberchlorürs in Salzsäure von F. Ruysen und Eug. Varenne (*Compt rend.* 92, 1161). Wie früher die Löslichkeit des Chlorsilbers haben die Verfasser jetzt die Löslichkeit des Calomels in starker Salzsäure bestimmt und gefunden, dass diese Löslichkeit mit zunehmender Menge des Calomels abnimmt, dass ferner die Löslichkeit allmählich mit der Zeit zunimmt und zwar erst sehr langsam, dann sehr schnell. So brauchten zur augenblicklichen Lösung folgende Mengen von salpetersaurem Quecksilberoxydul (1 ccm = 0.0136 g Salz):

1 ccm	262 ccm HCl	=	115.093 g Salzsäuregas
3 -	1146 -	=	502.464 - -
8 -	6000 -	=	2630.700 - -

Ferner lösen 25 ccm Salzsäure in 2—4 Tagen (je nach der Temperatur) ebenso viel Calomel, wie 250 ccm augenblicklich, dann tritt ein Moment ein, wo das Quecksilberchlorür sich äusserst schnell löst, so z. B. lösten 50 ccm HCl innerhalb 7 Tagen sehr langsam 6 ccm HgNO_3 , dann aber 46 ccm HgNO_3 in einer Stunde. Diese Periode der beschleunigten Löslichkeit tritt ein bei 25 ccm Säure nach 6 Tagen, bei 50 ccm Säure nach 7 Tagen, bei 75 ccm nach 20, bei 100 ccm Säure nach 30 Tagen und zwar lösen überhaupt bei 12°

25 ccm HCl (37 p. C.)	0.984 g HgCl	=	1 : 10.7
50 -	-	=	1 : 18.7
75 -	-	=	1 : 46.0
100 -	-	=	1 : 13.2
375 -	-	=	1 : 30.8

Also auch hier nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Menge des Calomels ab. Bei Gegenwart einer kleinen Menge Chlorsilber ist die Löslichkeit des Calomels in Salzsäure noch grösser, so lösen

25 ccm HCl	1.048 g HgCl	100 ccm HCl	3.965 g HgCl
50 -	3.846 - -	375 -	10.438 - -
75 -	3.007 - -	- -	- - - -

Verfasser schreibt dieses eigenthümliche Verhalten des Calomels dem Uebergang desselben in Sublimat zu und erwähnt schliesslich, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte salzsaure Lösung eines Gemenges von Chlorsilber und Quecksilberchlorür ein rein gelber Niederschlag entsteht.

Pinner.

Beiträge zur Geschichte der Phosphorescenz von J. Chappuis (*Bull. soc. chim.* 35, 419—420). Anknüpfend an Joubert's Arbeiten (vgl. *diese Berichte* VII, 1038) beschäftigt sich Verfasser mit der Frage, inwiefern Ozon bei Gegenwart von Sauerstoff und Phosphor die Phosphorescenz beeinflusst. Bei 15° und Atmosphärendruck leuchtet der Phosphor nicht im Sauerstoff (Fourcroy), wohl aber, wenn man alsdann eine Blase Ozon eintreten lässt und zwar einen Augenblick, bis das Ozon verbraucht ist: Nicht durch die Bildung, sondern durch die Verbrennung des Phosphordampfes wird das Leuchten hervorgerufen (Joubert): denn im ersten Augenblick leuchtet der ganze Sauerstoff, nachher der Phosphor. Wenn man zwei Reagensgläser, deren eins Luft, das andere Sauerstoff enthält, mit Jodkaliumstärkelösung absperrt und Phosphorstücke hineinbringt, so dass sie die Flüssigkeit berühren, so tritt im ersteren Bläuung und Phosphorescenz ein, im zweiten nicht. Phosphor leuchtet also im Ozon; ist keines nachweisbar, so zeigt sich auch kein Leuchten. Körper, welche wie z. B. Terpentinöl die Phosphorescenz verhindern, zerstören das Ozon. Bringt man in einen mit Luft gefüllten Kolben Phosphor, Terpentinöl und dann eine Blase Ozon, so tritt momentanes Leuchten ein; ein Theil des Ozons wird vom Terpentinöl zerstört, der andre verbrennt etwas Phosphordampf; das anfänglich an der Eintrittsstelle des Ozons beobachtete Leuchten verbreitet sich bald darauf durch den ganzen mit Phosphordampf erfüllten Raum; schliesslich leuchtet der Phosphor nur noch allein, und das Phänomen verläuft in gewohnter Weise. Das Aufleuchten des Phosphors im Sauerstoff durch Ozon gestattet es kleine Mengen dieses Gases zu erkennen.

Gabriel.

Einwirkung der Flamme auf Platin von A. Rémont (*Bull. soc. chim.* 35, 486—487). Der kohlige Anflug, welchen Platingefässe in einer reducirenden Flamme erhitzt, aufweisen, enthält bekanntlich Platin und zwar, wie der Verfasser findet, unter Umständen in beträchtlichem Maasse; so fand er in 0.022 g Anflug (durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen einer Platinschaale auf Rothgluth im oberen nicht reducirenden Theil der Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhalten) 0.01 g Platin. Die Ansicht, dass die Auflockerung des Metalls der vereinten Wirkung von Hitze und Kohle zuzuschreiben sei, bestätigte sich nicht, denn als eine Platinschaale durch Einbringen in eine russende Gasflamme, unten mit einem Russüberzug versehen und in eine zweite, ebenso grosse eingepresst, drei Stunden lang stark über dem Bunsenbrenner erhitzt wurde, hinterliess der grösstentheils unverbrannt gebliebene Russ bei nachheriger Verbrennung keine Spur Metall. Hiernach scheint nicht die feinvertheilte Kohle, sondern einer oder mehrere der gasförmigen Flammenbestandtheile die Einwirkung auf Platin auszuüben.

Gabriel.

Reinigung von Schwefelkohlenstoff von E. Allary (*Bull. soc. chim.* 35, 491—492). Die Befreiung des Schwefelkohlenstoffs von stinkenden, schwefelhaltigen Beimengungen zu bewerkstelligen, bedeckt man ihn mit einer Wasserschicht und lässt solange concentrirte Kaliumpermanganatlösung hinzufliessen, bis ihre Färbung beim Durchschütteln nicht mehr verschwindet, sammelt ihn durch einen Scheidetrichter und bewahrt ihn vor Licht geschützt auf. Gabriel.

Ueber die Lösung des wolframborsauren Cadmiums von Daniel Klein (*Bull. soc. chim.* 35, 492—495). Um in Gesteinsarten die einzelnen mineralogischen Componenten, deren Dichte im allgemeinen zwischen 2.2—3 liegt, zu trennen, kann man sie nach Fouqué's Vorschlag in Flüssigkeiten eintragen, die ohne chemische Einwirkung auf die Mineralsubstanzen sind und deren Dichte sich innerhalb derselben Grenzen variiren lässt. Als eine solche Flüssigkeit ist Jodkaliumquecksilberlösung in Anwendung gekommen, welche, bei 15° gesättigt, die Dichte 2.77 aufweist, die allerdings bis auf 3.17 gesteigert werden kann, aber nur unter grossen Vorsichtsmassregeln. Bequemer leihet sich das wolframborsaure Cadmium dem gedachten Zwecke dar: es ist sehr löslich, und krystallisirt gut, seine schön braune Lösung zeigt bei 15° das specifische Gewicht 3.28. — Die Lösung von colloidaler Wolframsäure (79.8 pCt.) hat nur die Dichte 3.24 und ist weil ein Colloid enthaltend nicht zu benutzen. — Die Bereitung des Cadmiumsalzes geschieht wie folgt: Zu einer siedenden, concentrirten Lösung von Tetranatrium-Boroduodeciwolframat (vgl. *diese Berichte* XIV, 254) setzt man Chlorbarium (1 Th. auf 3 Th. ursprünglich zur Herstellung von Natriumwolframborat verwendetes Natriumwolframat): es entsteht ein pulveriger Niederschlag, die Flüssigkeit geseht zu weissem Brei, welcher abfiltrirt und ausgesogen in Salzsäure (1 Th. vom spec. Gew. 1.18 auf 10 Th. Wasser) gelöst, zur Trockne verdampft und darnach mit heissem Wasser gelöst wird, wobei Wolframsäure zurückbleibt. Aus der eingeeengten Lösung scheiden sich Quadratoktaëder des Bibariumwolframborates, $9\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 2\text{BaO}, \text{H}_2\text{O} + 18\text{aq}$, ab. Durch Umsetzung mit Cadmiumsulfat erhält man das entsprechende Cadmiumsalz, welches sehr schön und zwar mit 13 aq krystallisirt und sich in dem dritten Theil seines Gewichtes Wasser löst. Den Wolframboraten sind die Metawolframate krystallographisch sehr ähnlich. Baryummetawolframat, $\text{BaO } 4\text{WO}_3$, besitzt dieselbe Krystallform wie Bibariumwolframborat, $9\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 2\text{BaO}, 2\text{H}_2\text{O} + 13\text{aq}$. Auch hinsichtlich des specifischen Gewichtes stehen einander beide Reihen von Salzen sehr nahe, allein die Bereitung der Metawolframate ist nicht gerade bequem. So erhält man das Natriumsalz nach längerem Kochen von Natriumwolframat mit überschüssigem Wolframsäurehydrat, doch bleibt ein Theil des letzteren unter Bildung von sauren wolframsauren Salzen

zurück. Aus der concentrirten, heissen Lösung des Natriumsalzes scheidet sich durch Zusatz von Chlorbaryum das Baryumsalz ab, welches, aus angesauertem Wasser umkrystallisirbar durch kaltes Wasser zersetzt wird. Uebrigens tritt neben dem Baryummetawolframat eine wolframsäureärmere Verbindung auf.

Gabriel.

Ueber Natriumwolframborat von Daniel Klein (*Bull. soc. chim.* 35, 495—497, vgl. *diese Berichte* XIII, 1977, 2077; XIV, 254, 360). Zur Bereitung der Wolframborate verdampft man eine mit grossem Ueberschuss an Salzsäure versetzte Lösung von Boroduodecivolframat zur Trockne, löst mit Wasser und filtrirt vom ungelösten Wolframsäurehydrat ab. So wurde das Natrium- und Baryumsalz erhalten. Ersteres bildet Octaëder, welche den regulären sehr nahe stehen, und löst sich sehr leicht in Wasser; die bei 15° gesättigte Lösung zeigt die Dichte 2.4 bei 85 pCt. Salzgehalt. Die Zusammensetzung des Natriumsalzes ist $9\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O} + 21\text{aq}$.

Dampft man bibordecivolframsaures Natrium mit Salzsäure zur Trockniss, so bleibt beim Aufnehmen mit Wasser ebenfalls Wolframsäure ungelöst, und aus der filtrirten Lösung scheiden sich im Vacuum anscheinend klinorhombische Blättchen neben derben Krystallen aus: für erstere wird unter Vorbehalt die Formel $7\text{WO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, 2\text{Na}_2\text{O} + 11\text{aq}$ aufgestellt.

Gabriel.

Die Sulfochromite von Max Gröger (*Monatsh. f. Chem.* 2, 266). In analoger Weise wie früher das Zinksulfochromit ZnCr_2S_4 hat jetzt Verfasser durch Glühen eines Gemisches von Natriumcarbonat, Chromhydrat und Schwefel im Wasserstoffstrom oder nur bei Luftabschluss das Natriumsulfochromit, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$, dargestellt. 1 Theil bei niederer Temperatur getrocknetes Chromhydrat, 9 Theile Na_2CO_3 und 11 Theile S werden in bedecktem Tiegel so hoch erhitzt, dass der verdampfende Schwefel sich zu entzünden beginnt und bei dieser Temperatur $\frac{1}{4}$ Stunde erhalten. Die erkaltete Schmelze wird mit so viel Wasser, als zur Lösung der Schwefelverbindungen des Natriums nöthig ist, übergossen, von dem abgesetzten Pulver decantirt, dieses erst mit verdünnter Natronlauge (1.5 pCt.), dann mit starkem Weingeist ausgewaschen und rasch getrocknet. Die Natriumverbindung ist ein dunkelziegelrothes amorphes in Wasser unlösliches Pulver. In feuchtem Zustande an der Luft schnell sich oxydirend, erleidet das trockne beim Aufbewahren keine Veränderung. Beim Erhitzen erglöhrt es unter Entwicklung von SO_2 und Bildung von Natriumsulfat und Chromoxyd. Mit Wasser angerührt vertheilt es sich so fein, dass es nicht filtrirt werden kann und oxydirt sich leicht unter Schwarzung, dagegen setzt es sich in verdünnter Natronlauge rasch zu Boden und ist in dieser Flüssigkeit viel weniger der Oxydation ausgesetzt. Durch Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur

schwer angegriffen. Mit Metallsalzen setzt es sich zu den entsprechenden Metallsulfocromiten um und es wurden durch Kochen der Natriumverbindung mit Salzlösungen folgende Verbindungen als meist schwarze unlösliche Pulver gewonnen: $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$, CuCr_2S_4 , PbCr_2S_4 , CdCr_2S_4 , SnCr_2S_4 , CoCr_2S_4 , NiCr_2S_4 . Die Versuche, das Kaliumsulfocromit in derselben Weise wie die Natriumverbindung darzustellen, führten zu negativen Resultaten. Pinner.

Notiz über die Sulfocarbonate, zumal über das Kaliumsulfocarbonat von M. Vincent (*Ann. chim. phys.* 22, 544—551). Die Arbeit verbreitet sich über die Technik der Darstellung von Kaliumsulfocarbonat (K_2CS_3) in Lösung, sowie über die Gehaltsbestimmung einer derartigen Lösung (Titration der Flüssigkeit, welche durch Abdstilliren des Schwefelkohlenstoffs nach Zusatz von Bleizucker in alkoholische Kalilauge entsteht durch Jod) und enthält eine Tabelle der spec. Gewichte von Kaliumsulfocarbonatlösungen von bestimmtem Gehalt. Mylus.

Vorkommen von Arsen und Vanadin in käuflichem Aetznatron von E. Donath (*Dingl. Journ.* 240, 318). In einem gewöhnlichen Aetznatron fanden sich 0.16 pCt. Arsensäure und 0.014 pCt. Vanadinsäure. Auch ein als rein bezeichnetes Aetznatron enthielt nachweisbare Mengen von Vanadin, jedoch kein Arsen. Mylus.

Ueber Borwasserstoff von Francis Jones und R. L. Taylor (*Chem. soc.* 1881, 213—219). Die Darstellung geschieht aus Bormagnesium. Dieses wurde theils durch Reduktion geschmolzener Borsäure mit Magnesiumstaub, theils durch Erhitzen von amorphem Bor mit dem dreifachen Gewichte Magnesiumstaub im gut verschlossenen Tiegel oder im Wasserstoffstrome, oder durch Ueberleiten der Dämpfe von Borchlorid über erhitztes Magnesium erhalten. Wird eines dieser Bormagnesium enthaltenden Reaktionsprodukte mit concentrirter Salzsäure tropfenweise versetzt, so entsteht unter starker Erwärmung heftige Entwicklung eines Gases, welches über Wasser oder Quecksilber aufgefangen werden kann, und Borwasserstoff in einem grossen Ueberschusse von Wasserstoffgas enthält. Das Gas ist farblos, von sehr charakteristischem, höchst unangenehmem Geruche. In mässiger Menge eingeathmet, erzeugt es Ekel und Kopfweh. In Wasser ist es nur wenig löslich, ertheilt demselben jedoch seinen eigenthümlichen Geruch; die Lösung scheint auch durch langes Aufbewahren sich nicht zu verändern. Das Gas brennt mit glänzender grüner Flamme unter Abscheidung von Borsäure. Beim durchströmen einer rothglühenden Röhre wird es zersetzt, wobei sich Bor als brauner Absatz anlegt, auch auf einer kalten Porcellanplatte scheidet sich Bor aus der Flamme des Gases ab. In Silberlösung erzeugt dasselbe einen schwarzen Niederschlag, welcher Bor und Silber enthält, doch setzt

die freigewordene Salpetersäure weiterer Zersetzung bald ein Ziel. Der schwarze Niederschlag ist in Wasser etwas löslich und wird von heissem Wasser unter Entwicklung von Borwasserstoff zersetzt. Gleich Boräthyl und Bormethyl scheint Borwasserstoff direkt mit Ammoniak eine Verbindung einzugehen, aus welcher Säuren wiederum Borwasserstoff frei machen. — Die Analyse des erhaltenen Gasgemisches ergab Zahlen, welche nicht gegen die Formel BH_3 zeugen. (Siehe auch B. Reinitzer, *diese Berichte* XIV, 510). Schertel.

Beobachtungen an den Oxyden des Mangans von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. News* 43, 189, 201, 213, 225). Verfasser theilt mit umfassenden Zahlenbelegen, die im Originale nachgesehen werden müssen, die Ergebnisse einer Arbeit über das Verhalten von (wasserhaltigen) Manganoxiden verschiedener Darstellung bei höherer Temperatur mit. Zu den Versuchen dienten theils käufliche Oxyde, welche mittels unterchlorigsauren Natrium dargestellt und mit Natrium- und Calciumoxyd verunreinigt waren, theils und zumeist von Beimengungen freie Produkte, erhalten durch Zersetzung saurer Lösungen von Manganesquichlorid mittels Ueberschusses von Wasser (1—5 Liter Wasser auf 1 g gefälltes Oxyd). Beim Erhitzen auf 100° nahm eines der unreinen Oxyde 1.37 pCt., bei 203° 11.35 pCt. Sauerstoff auf, die übrigen theils unreinen, theils reinen Oxyde erlitten beim Erhitzen auf 100° Verluste von 0.682 pCt.—8.53 pCt. Sauerstoff. Die Aufnahme von Sauerstoff oder der Verlust ist durchaus nicht durch den Sauerstoffgehalt des ursprünglich angewandten Oxydes oder von der Darstellungsart desselben bedingt; so erlitten drei Proben durch Fällung aus dem Sesquichloride mit Wasser erhaltene Oxyde, von welchen das eine nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung MnO_2 : 61.545, MnO : 8.342, H_2O : 30.113 besass, das andere nach dem Trocknen bei 40° aus 69.618 MnO_2 , 9.084 MnO 21.298 H_2O und das dritte bei 80° getrocknet aus 85.149 MnO_2 , 9.356 MnO und 5.490 H_2O bestand, bei 100°C . 2.458 pCt., 0.682 pCt. 1.065 pCt. Sauerstoffverlust. Dagegen scheint der Wassergehalt der Oxyde eine gewisse Rolle zu spielen, denn den grössten Sauerstoffverlust erlitten diejenigen Oxyde, welche, ohne vorher getrocknet zu werden, auf 100° erhitzt worden waren, der Sauerstoffverlust trat in einem Falle selbst beim Kochen mit Wasser ein. Das sauerstoffabsorbirende Oxyd nahm schon bei 100° 9.56 pCt. Sauerstoff auf, als es zu mehreren Malen mit Wasser befeuchtet und wieder auf 100° erhitzt wurde. Der weitere Verlauf der Untersuchung ergab, dass diese Manganoxyde mit der Zeit eine molekulare Umwandlung erfahren, durch welche sie aus sauerstoffverlierenden Oxyden in sauerstoffabsorbirende übergehen, und zwar tritt diese Umwandlung ein ohne Austritt von Wasser oder sonstige Aenderung der Zusammensetzung. So hatte z. B. das oben erwähnte Oxyd, welches

zwei Tage nach der Darstellung 85.149 pCt. MnO_2 aufwies, nach 80 Tagen 85.140 pCt. MnO_2 ergeben, nahm aber nun beim Erhitzen auf 100° 0.24 pCt. bei 195° 1.114 pCt. seines Gewichtes Sauerstoff auf. Die Umwandlung war meistens nach etwa 2 Monaten eingetreten. Aus den Versuchen geht nicht hervor, dass durch die Aufnahme von Sauerstoff einer bestimmten Verbindung zugestrebt werde. Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Nitroolefine von L. Haitinger (*Monatsh. f. Chem.* 2, 286). Verfasser hat früher (*Ann.* 193, 366) durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol ein Nitrobutylen $C_4H_7NO_2$ erhalten, welches auch bei direkter Nitrirung von Isobutylen neben geringen Mengen einer weissen Krystallmasse, die sich als ein Butylendinitrit $C_4H_8(NO_2)_2$ erwies, entsteht. In geschlossenem Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt wird das Nitrobutylen zersetzt in Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlensäure, Ameisensäure, α -Oxyisobuttersäure (entstanden aus Chlorisobuttersäure) und eine flüchtige neutrale Substanz.

Nitroäthylen konnte aus Aethylen nicht dargestellt werden. Dagegen entsteht leicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyläthylcarbinol Nitroamylen $C_3H_9NO_2$, welches erst durch Destillation im Vacuum (es siedet unter 14 mm Druck bei $69-73^\circ$), dann bei gewöhnlichem Luftdruck gereinigt, ein schwach gefärbtes, stark und eigenthümlich riechendes Oel darstellt, welches unter Zersetzung bei $166-170^\circ$ siedet, etwas schwerer wie Wasser und darin unlöslich ist, sich mit Brom in nicht ganz glatter Reaktion zu einem krystallinischen Dibromid vereinigt und in Kalilauge sehr langsam sich löst und dann mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die blaue Pseudonitrolreaktion liefert (neben sehr schwacher rother Nitrolsäurereaktion). Durch Zinnchlorür wird es hauptsächlich unter Hydroxylaminabspaltung zersetzt, mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wird es in Nitroäthan und Aceton zersetzt, durch Erhitzen mit Salzsäure wird es in Ammoniak und Essigsäure gespalten. Pinner.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acrolein von P. von Romburgh (*Compt. rend.* 92, 1110). Geuther und Hübner haben durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acrolein ausser Allylidenchlorid (Acroleinchlorid) zwei andere Produkte gewonnen, die später von Geuther mit Epidichlorhydrin identisch erklärt wurden. Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt Verfasser ausser dem Allylidenchlorid eine bei

thylsulfid und Trimethylsulfinmethylsulfat. Das kohlen saure Salz, aus dem Jodid und kohlen saurem Silber dargestellt, bildet zerfliessliche, wasserhaltige Krystalle, welche sich beim Erhitzen in Wasser, Kohlensäure, Methylsulfid und Methylalkohol zersetzen. Die auf dieselbe Weise dargestellten essigsäuren und benzoësauren Salze konnten nicht im krystallisirten Zustande gewonnen werden. Ihre syrpdicken Lösungen zersetzen sich beim Erhitzen in Methylsulfid und essigsäures resp. benzoësaures Methyl. Gemischte benzoësaure Sulfine, z. B. das Aethylmethyläthylsulfid und das Diäthylmethylsulfid zersetzen sich unter Bildung von benzoësaurem Methyl. Trimethylsulfinsulfid wird in wässeriger Lösung erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von Trimethylsulfidhydrat in zwei Hälften getheilt, die eine mit Schwefelwasserstoff gesättigt und zu der anderen gemischt wird. Die Lösung wird über Phosphorsäureanhydrid concentrirt. Sobald das Maximum der Concentration erreicht ist, verursacht eine weitere Entwässerung den Zerfall des Sulfids $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{S}$ in drei Moleküle Methylsulfid.

Schotten.

Ueber die aus Gährungsapronsäure darstellbare Leucinsäure von G. Elisafoff (*Russ. Chem. Ges.* 12, 367 — 74 nach *Chem. Centralbl.* 1881, 23—24). Da Hüfner es zweifelhaft gelassen hat, ob das von ihm aus Gährungsapronsäure dargestellte Leucin mit dem natürlichen isomer oder identisch ist, so wurde die zugehörige Leucinsäure untersucht. Das Resultat war, dass dieselbe sich sowohl von der Leucinsäure aus natürlichem Leucin, wie von allen übrigen unterscheidet. Sie krystallisirt in weissen, seidenartigen Nadeln von radialer Gruppierung, schmilzt, entgegen den Angaben von Ley, bei 60—62°, erstarrt bei 58° und lässt sich mit Wasserdampf nicht destilliren. Das Natrium- und Kaliumsalz sind amorph, das Ammoniak-, Baryum-, Magnesium-, Kupfer-, Zink- und Silbersalz (im Widerspruch zu den Angaben Ley's) krystallisiren. Alle Salze sind wasserfrei mit Ausnahme des Zink- und Magnesiumsalzes (2 Moleküle Krystallwasser). Der Aethyläther $\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, von angenehmem Geruch und leichter als Wasser, lieferte mit wässrigem Ammoniak das bei 140—142° schmelzende Amid der Leucinsäure.

Myltus.

Einwirkung von Cyanammonium auf Aldehyde von N. Ljubavinin (*Russ. Chem. Ges.* 12, 410 nach *Chem. Centralbl.* 1881, 119). Von der Voraussetzung ausgehend, dass bei der Synthese der Glycine aus Aldehydammoniaken der Bildung der Nitrile der Amidosauren Cyanammoniumbildung vorausgehe, hat der Verfasser mit günstigem Erfolge den Versuch gemacht, die Glycine durch Behandlung von Aldehyden mit Cyanammonium und Verseifen der entstandenen Nitrile durch starke Säuren darzustellen. Er hat so aus Acetaldehyd Alanin und aus Valeral Leucin erhalten.

Myltus.

Ueber Tetrilendicarbonsäure (Homoitakonsäure) von V. Markownikoff (*Russ. Chem. Ges.* 12, 447—61 u. *Chem. Centralbl.* 1881, 117—119). In der Erwartung, Akrylsäure zu erhalten, wurde Chlorpropionsäureäthyläther auf trockenes Natriumalkoholat getropft. Nach Abdestilliren des gebildeten Alkohols und des unzersetzten Chlorpropionsäureäthers wurde aus dem festen Retortenrückstand durch Zersetzung mit Schwefelsäure Alkohol, Aethylmilchsäureäther und der bei 227 bis 228° siedende Aether einer neuen Säure, der HOMOITAKONSAÜRE, $C_6H_8O_4$, erhalten. Letztere bildet rhombische Prismen, die sich in Alkohol und Wasser, weniger in Aether lösen, bei 170—171° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sublimiren. Ihre Salze sind nur schwierig krystallisirt zu erhalten und lösen sich grösstentheils mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes in Wasser. Der Aethyläther, $(C_6H_8O_4)(C_2H_5)_2$, siedet bei 230°, der Methyläther bei 220°.

Ein Anhydrid liefert die neue Säure nicht bei der Destillation, auch nicht direkt ein Wasserstoffadditionsprodukt. Mylius.

Untersuchung des Benzpinakons, Benzpinakolins, Triphenylmethans und Tetraphenyläthans von A. Zagumenni (*Chem. Centralbl.* 1881, 150—151 aus *Russ. Chem. Ges.* 12, 426—35). Vergl. Sagumenny *diese Berichte* XIII, 2392. Benzpinakon stellt Zagumenni folgendermaassen dar: 1 Theil Benzophenon, 29 Theile Zinkspähne, 8 Theile Eisessig und 2 Theile Wasser werden $\frac{1}{2}$ Stunde unter Umschwenken mässig erhitzt, von den ausgeschiedenen Pinakonkrystallen abgegossen und erkaltet gelassen. Von den entstandenen Krystallen wird die Flüssigkeit auf das Zink zurückgegossen, wieder erwärmt, und so fort, bis sich kein Benzpinakon mehr ausscheidet ausser auf Wasserzusatz. Die Ausbeute beträgt 92 pCt. der theoretischen Menge an einem Produkt, welches völlig rein bei 168° schmilzt (Linnemann giebt an 170—180°, Thörner und Zincke 185 bis 186°). 1 Theil desselben löst sich in 11.5 Theilen siedender Essigsäure, 26 Theilen siedenden Benzols und 39 Theilen siedenden Alkohols. Aus letzterem lässt sich das Benzpinakon jedoch nicht ohne allmähliche Umwandlung in Benzpinakolin, unter Erhöhung des Schmelzpunktes, umkrystallisiren. — Benzpinakolin wird durch Lösen von 1 Theil Benzpinakon in 14 Theilen Eisessig, tropfenweisen Zusatz starker Salzsäure zu der heiss zu erhaltenden Lösung, Vermischen des entstandenen Krystallbreies mit Wasser und Auswaschen mit letzterem in theoretischer Menge erhalten. Ein Theil desselben löst sich in 82 Theilen siedenden Alkohols und 10 Theilen siedender Essigsäure, um beim Erkalten in Nadeln vom Schmelzpunkt 181° wieder auszukrystallisiren.

Triphenylmethan. In eine heisse Lösung von 10 g Kalihydrat in 70—80 g Alkohol werden 7.3 g Benzpinakolin allmählich eingetragen und nach 20 Minuten langem Erhitzen 2 Volume Wasser

zugesetzt. Das in theoretischer Menge ausgeschiedene Triphenylmethan wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, während die gleichzeitig entstandene Benzoesäure in der alkalischen Lauge bleibt. 1 Theil löst sich in 3 Theilen siedendem Alkohol. Schmelzpunkt $93-94^{\circ}$.

Tetraphenyläthan. Eine Lösung von 1 Theil Diphenylcarbinoläther in 15—17 Theilen Eisessig wird unter Erhitzen mit 1—2 Theilen Zinkspähnen mit 20—30 Tropfen rauchender Salzsäure versetzt. Unter Aufnahme von Wasserstoff und Abscheidung von Wasser verwandelt sich der Aether in Tetraphenyläthan, welches sich ausscheidet. Wenn die Krystallausscheidung nicht mehr zunimmt, wird abgegossen und gekühlt, die erhaltenen Krystalle abgesaugt, die Mutterlauge wird mit dem Zink erhitzt und so fort, bis keine Krystallausscheidungen mehr erhalten werden. Das erhaltene Tetraphenyläthan wird als identisch mit dem von Thörner und Zincke und dem von Gräbe betrachtet.

Mylius

Ueber die Herstellung von Metatoluidin von Vienne und Steiner (*Bull. soc. chim.* 35, 428—429). Die Verfasser konnten durch Reduktion des Metanitrobenzalchlorids, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl}_2$, mittels Natriumamalgams oder Zinks (Zinn) und Salzsäure oder mittels des elektrischen Stroms kein Metatoluidin gewinnen. Die alkoholischen Lösungen gaben vielmehr auf Wasserzusatz eine braune Masse, welche in Alkohol gelöst und verdunstet stets als Harz zurückblieb, dessen Analyse zur Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{ClO}_2$ führte. Den Grund ihres Misserfolges bei der Reduktion, welche Widman (*diese Berichte* XIII, 676) gelang, vermochten Verfasser nicht aufzufinden.

Gabriel.

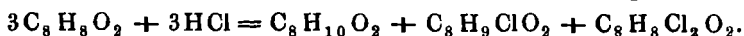
Oxydation des Orthotoluidins von J. Kissel (*Chem. Centralbl.* 1881, 52 aus *Russ. chem. Ges.* 12, 360). Das Azotoluol, welches Hoogewerff und van Dorp (*diese Berichte* XI, 1203) durch Oxydation von Orthotoluidin mittels Kaliumpermanganat erhielten, schmolz bei 55° , während nach Petrieff der Schmelzpunkt des Orthoazotoluols bei 137° liegt. Eine Wiederholung des Versuchs von Hoogewerff und van Dorp gab nun ein Azotoluol von 137° Schmelzpunkt, so dass es scheint, dass jene ein mit Isomeren verunreinigtes Orthotoluidin angewendet hatten.

Mylius.

Zur Frage der Beindarstellung von Phenol von V. Alexejeff (nach *Chem. Centralbl.* 1881, 51 aus *Russ. Chem. Ges.* 12, 363). Dem Verfasser gelang es nicht das Phenolhydrat von Calvert zu erhalten. Dagegen sah er Phenol mit überschüssigem Wasser nach einiger Zeit in Krystallen vom Schmelzpunkt 37° erstarren und empfiehlt daher käufliches Phenol, um es zu reinigen, mit 5 pCt. Wasser erstarren zu lassen, die Krystalle abzusaugen und dies mehrmals zu wiederholen.

Mylius.

Ueber Phloron und Xylochinon von E. Carstanjen (*Journ. pr. Chem.* N.F. 23, 421). Durch Oxydation der zwischen 194 und 235° destillirenden sogen. gelben Carbonsäure mit Braunstein und Schwefelsäure entstehen das bei 69° schmelzende Toluchinon und das bei 123.5° schmelzende Paraxylochinon. Zur Trennung der beiden wird das Gemisch mittels schwefliger Säure in die Hydroverbindungen verwandelt; Hydroxylochinon (Schmp. 208°) ist in Benzol fast unlöslich, während sich das Hydrotoluchinon in heissem Benzol reichlich löst. Die Hydroverbindungen wurden mittels rauchender Salpetersäure wieder in die Chinone verwandelt. Die Methylgruppen im Xylochinon befinden sich in der sogen. Parastellung; denn der aus dem Chinon durch Destillation über Zinkstaub gewonnene Kohlenwasserstoff liefert bei der Oxydation reine Terephtalsäure. Das Paraxylochinon entsteht auch durch Oxydation des rohen Xylenols und des rohen Xylidins. Meta- und Orthoxylenol bilden keine Xylochinone; eines dieser beiden ist aber nach der Ansicht des Verfassers die Muttersubstanz des Toluchinons. Bei der Chinonbildung würde dann eine Methylgruppe eliminirt, wie dies für die Bildung des Metaoxyxylochinons aus Mesitylendiamin von Fittig (*diese Berichte* VIII, 16) nachgewiesen wurde. Die genannten Chinone wurden bereits durch Oxydation des Buchenholztheers von Rommier und Bouilhon (*Journ. pr. Chem.* 88, 254) und von v. Gorup-Besanez und v. Rad (*Zeitschr. f. Chem.* 1868, 560) dargestellt und Phloron resp. Metaphloron genannt. Als mit letzterem identisch bezeichnete Nietzky (*diese Berichte* XIII, 470) das Xylochinon, welches er aus Xylidin erhielt. — Das Xylochinon liefert bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure Mono- und Dichlorhydroxylochinon; daneben entsteht wahrscheinlich Hydroxylochinon nach der Gleichung:

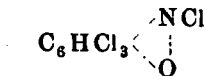


Die Monochlorverbindung (Schmp. 147°) bleibt beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Gemisches mit wenig Wasser zunächst in der Mutterlauge; sie liefert bei der Oxydation ein in Nadeln krystallisirendes, bei 48° schmelzendes Monochlorxylochinon. Dieses geht, wieder mit Salzsäure behandelt, in dasselbe Dichlorhydroxylochinon über, welches aus dem oben erwähnten Reaktionsproduct zuerst auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt bei 175°. Bei der Behandlung des Xylochinons mit Brom entsteht das bei 184° schmelzende, dem Dichlorxylochinon sehr gleichende Dibromxylochinon. Beide krystallisiren in Blättchen.

Schotten.

Ueberführung des Paraamidophenols in Tri- und Tetrachlorchinon, sowie in Trichloramidophenol und Trichlorchinonchlorimid vorläufige Mittheilung von R. Schmitt und M. Andresen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 435). Bei der Darstellung des

Chinonchlorimids durch die Einwirkung von Chlorkalklösung auf eine Lösung von salzsaurem Paramidophenol muss ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure da sein, so dass die Flüssigkeit bis zum Ende der Reaktion sauer bleibt; Erwärmung ist zu vermeiden. Wenn man das salzsaure *p*-Amidophenol in heisser concentrirter Salzsäure auflöst und die siedende Lösung so lange mit Chlorkalksolution versetzt, bis sie eine rein gelbe Farbe angenommen hat, so scheidet sich ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon in gelben blättrigen Krystallen aus. Wird dieses Gemenge mit rauchender Salzsäure digerirt, so geht das Trichlorchinon in Tetrachlorhydrochinon über. Das nun resultirende Gemisch von Tetrachlorhydrochinon und Tetrachlorchinon wird durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure in reines Tetrachlorchinon umgesetzt. Setzt man zu salzsaurem *p*-Amidophenol, welches in durch Eis gekühlter rauchender Salzsäure suspendirt ist, soviel Chlorkalksolution, als 2 Molekülen Chlor entspricht, so entsteht eine klare hellgelbe Lösung, welcher, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, durch Aether reines Trichlorchinon entzogen wird. Lässt man die Lösung, ohne mit Wasser zu verdünnen, einige Minuten stehen, so scheiden sich weisse Krystalle von salzsaurem Di- und Trichloramidophenol aus, welche durch neuen Zusatz von Chlorkalksolution in reines Trichlorchinon übergeführt werden. Die Mutterlange scheidet nach Wasserzusatz Trichlorchinon gemengt mit niedriger gechlorten Chinonen aus. Gasförmiges Chlor bis zur Sättigung in stärkste rauchende Salzsäure geleitet, welche salzsaures *p*-Amidophenol suspendirt enthält, verwandelt das letztere quantitativ in salzsaures Trichloramidophenol. Das aus diesem durch Chlorkalklösung dargestellte Trichlorchinonchlorimid



ist ein beständiger und zugleich äusserst reaktionsfähiger Körper. In alkoholischer Lösung mit aromatischen Aminen versetzt, tauscht es das am Stickstoff hängende Chloratom leicht aus. Das mit Dimethylanilin dargestellte Derivat krystallisirt in zolllangen Nadeln mit grünem Metallglanz. Die alkoholische Lösung färbt thierische Faser tiefgrün. Gegen Alkalien ist das Dimethylanilinderivat beständig; über die Umsetzung durch Säuren werden die Verfasser später berichten.

Schotten.

Untersuchungen über Borneolkohlensäure und Campher-kohlensäure von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. f. Chem.* 2, 233—252). Die zuerst von Baubigny durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Campher neben Borneol erhaltene Camphercarbonsäure wurde einer erneuten eingehenden Untersuchung unterworfen. Zunächst wurde versucht, die Borneolkohlensäure, deren

Entstehung bei der erwähnten Reaktion von Baubigny vermuthet wurde, darzustellen. Durch Erwärmen von in hochsiedendem (110 bis 158°) Benzol gelöstem Borneol mit Natrium auf ca. 100° und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man Borneolnatrium, $C_{10}H_{17}NaO$, als schwach gefärbte lockere Substanz, die nach dem Waschen mit Aether in Wasser vollständig löslich ist und dadurch allmählich, schneller beim Kochen zersetzt wird. Leitet man Kohlensäure in die auf 130° erhitzte Benzollösung der Natriumverbindung, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung borneolkohlensaures Natrium, $C_{11}H_{17}O_3Na$, als feinkrystallinische Salzmasse ab, die anfangs klar in Wasser löslich ist, bald aber aus dieser Lösung Borneol abscheidet. Durch Säuren wird die Verbindung sofort in Kohlensäure und Borneol zersetzt. Die Campherkohlenensäure wurde als Natriumsalz nach der Methode von Baubigny dargestellt und die freie Säure nach dem Ansäuern der Salzlösung mit Aether ausgeschüttelt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. (Hierbei wurde eine in Alkalien lösliche, in Wasser unlösliche, bei ca. 200° schmelzende Substanz als Nebenprodukt erhalten, bis jetzt jedoch nicht näher untersucht). Die Campherkohlenensäure bildet monosymmetrische, vier- oder sechseitige orthodiagonal gestreckte Säulchen ($a:b:c = 1.0474:1:1.500$; $\beta = (\text{ac}) = 85^\circ 11'$; Formen OP , $\infty P\infty$, $P\infty$, $+P\infty$), schmilzt bei 123—124°, ist leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, schwer in kaltem Wasser löslich, löst sich auch unverändert in mässig warmer concentrirter Schwefelsäure, wird durch heisse Schwefelsäure zersetzt und durch Salpetersäure unter Kohlensäureabspaltung zu Camphersäure oxydirt. Beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser liefert sie nach der Entfernung des freien Baryts durch Kohlensäure das Baryumsalz, $C_{22}H_{30}BaO_6$, beim Auflösen von Natrium in der ätherischen Lösung der Säure das Natriumsalz, $C_{22}H_{31}NaO_6$, woraus die Verfasser schliessen, dass die Campherkohlenensäure die Formel $C_{22}H_{32}O_6$ besitze. Beim Erwärmen mit Chloracetyl liefert die Säure keine Acetylverbindung, sondern, indem das Chloracetyl nur Wasser entziehend wirkt, die Verbindung $C_{22}H_{32}O_4 = C_{22}H_{32}O_6 - 2H_2O$. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in aus feinen Nadeln bestehenden Drusen, schmilzt bei 195—196°, ist unlöslich in Wasser und löst sich in Alkalien auch beim Kochen nur unvollständig auf. Mit verdünnter Kalilauge auf 100—120° erhitzt, liefert sie eine klare Lösung, durch Säuren wird aber die unveränderte Substanz gefällt. Gegen Phosphorpentachlorid verhält sie sich indifferent, durch Salpetersäure wird sie im Wesentlichen zu Camphersäure oxydirt. Lässt man Campherkohlenensäure in Chloroformlösung mit Phosphorsäureanhydrid längere Zeit stehen, löst den nach Verjagung des Lösungsmittels bleibenden Rückstand in erwärmter verdünnter Kalilauge und schüttelt nach dem Ansäuern der Lösung mit Aether aus, so erhält

man die Verbindung $C_{22}H_{30}O_5$, welche unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether ist, daraus in weissen seideglänzenden Nadelchen krystallisirt, bei 265° unter Bräunung schmilzt und weder durch Erhitzen mit Wasser, noch mit verdünnten Alkalien verändert wird. Mit Barytwasser gekocht liefert sie das in Wasser schwer lösliche Barytsalz, $(C_{22}H_{29}O_5)_2Ba$. Mit Acetylchlorid am Rückflusskühler erhitzt geht sie in die Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$ über. Durch Phosphorpentachlorid (4 Molek.) wird die Campherkohlenensäure in das Chlorid $C_{22}H_{28}Cl_8$, übergeführt, welches nach dem Eingiessen der Reaktionsmasse in Eiswasser sich als sehr allmählich erstarrendes Oel ausscheidet und aus Alkoholäther in asymmetrischen Säulen krystallisirt, bei $45-45.5^\circ$ schmilzt, unlöslich ist in Wasser, ziemlich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Chlorkohlenstoff sich löst und schon unter 100° Salzsäure abzuspalten beginnt. Aus diesen Reaktionen schliessen die Verfasser, dass die Campherkohlenensäure, $C_{22}H_{32}O_6$, weder Hydroxyl- noch Carboxylgruppen enthält.

Pinner.

Die Verbindungen der Mekonsäuregruppe von H. Ost (*Journ. pr. Chem. N. F.* 23, 439). Der Aethyläther der aus der Mekonsäure durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure dargestellten Komensäure wird durch Salpetersäurehydrat oder salpetrige Säure bei Ausschluss von Wasser in den, in gelben Nadeln krystallisirenden, Nitrokomensäureäther übergeführt. Letzterer liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter Abspaltung von Aethyl die Amidokomensäure $C_5H(NH_2)O_2$ $\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln mit 1 Molekül aq., giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung und bildet mit Säuren unbeständige, durch Wasser zerlegbare Salze. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Komensäureäther entsteht Komenamid, ein Isomeres der durch Kochen von Komensäure mit Ammoniak entstehenden Komenaminsäure. Kocht man Bromkomensäure längere Zeit mit Barytwasser oder etwa 1 Stunde mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, so erhält man die mit 3 oder 1 Molekül aq. in Prismen krystallisirende Oxykomensäure. Das schwerlösliche Ammoniaksalz eignet sich zur Reinigung der Säure. Brom führt sie unter Abspaltung von Kohlensäure in den Körper $C_5H_3BrO_3$ über. Derselbe krystallisirt in rhomboëdischen Täfelchen und zerlegt sich schon bei 120° . Eine um 1 Molekül Kohlensäure ärmere Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Pyromekonsäure. Der Körper, $C_4H_3BrO_3$, bildet compacte Prismen, welche bei 109° unzersetzt schmelzen und dabei sublimiren. Beide Substanzen sind im Wasser und Aether leicht löslich und geben mit Eisenchlorid intensiv kirschrothe Färbung. — Durch Reduktion der Nitropyromeconsäure neben Amidopyromeconsäure oder durch Reduk-

tion von Oxypyromekonsäure mit Jodwasserstoff entsteht die in rhombischen Tafeln krystallisirende Pyromekazonsäure, $C_5H_3NO_3$. Sie bildet ein Diacetyl- und ein Monobromderivat. In Aether suspendirt mit Salpetersäurehydrat behandelt geht sie in Pyromekazon, $C_5H_3NO_3$ über. Das letztere löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether und krystallisirt aus alkoholischer Lösung mit 1 Molekül Alkohol in farblosen Nadeln. Durch wässrige schweflige Säure wird Pyromekazon leicht in Pyromekazonsäure zurückverwandelt. Wird die letztere, statt in Aether, in Eisessig suspendirt mit Salpetersäurehydrat behandelt, so bildet sich zunächst Pyromekazon, dann aber Nitropyromekazon, $C_5H_2(NO_2)NO_3 + H_2O$. Daraus entsteht bei schwachem Erwärmen mit Wasser wenig Nitropyromekazonsäure neben viel Kohlensäure, bei der Behandlung mit schwefliger Säure entsteht nur Nitropyromekazonsäure, eine aus vielem Wasser in goldgelben Blättchen krystallisirende einbasische Säure. Pyromekazon und Nitropyromekazon gleichen in ihrem Verhalten gegen schweflige Säure der früher vom Verfasser beschriebenen Nitrosodipyromekonsäure. (Vgl. *Journ. pr. Chem. N. F.* 19, 177 und *diese Berichte* XII, 273, 1135). Verfasser hat ferner den Triäthyläther der Mekonsäure dargestellt. Zu dem Ende wurde das Silbersalz des in alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas hergestellten Diäthyläthers mit Jodäthyl gekocht. Der Triäthyläther, $C_5HO_2 \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{(COC}_2H_5)_2 \end{matrix}$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 61° . (Dott hat weder ein dreibasisches Silbersalz, noch den Triäthyläther darstellen können.)

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss des Weinöls von E. Hartwig (*Journ. pr. Chem. N. F.* 28, 449). Bei der Darstellung des Aethyläthers treten gegen Ende der Reaktion als Nebenprodukte schweflige Säure, Aethylen und ein öliger, mehr oder minder gelb gefärbter Körper auf, den man mit den Namen „Weinöl“ belegt hat. Aus dem nach dem Abdestilliren des Aethers und Alkohols zwischen 90 und 120° übergelassenen, verdünnten Alkohol scheidet sich das Weinöl an der Oberfläche ab. Die Menge schwankt nach der Reinheit des Alkohols zwischen 2 und 4 Kilo von 800 Kilo Alkohol. Das Weinöl der Technik ist eine von den früher untersuchten Körpern, dem sogenannten „schweren“ und „leichten“ Weinöl ganz verschiedene Substanz. Es ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, Aethern und Ketonen, aus welchem der Verfasser durch fractionirte Destillation nach der Methode von Linnemann (*Ann. Chem.* 160, 145), folgende Körper isolirt hat: 1) Aethylamyläther (Siedep. 112° , von Williamson zuerst dargestellt, von Guthrie näher untersucht (*Ann. Chem.* 77, 37; 81, 73; 105, 37). Der Aether zerfällt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff in Jodäthyl und das bei 144° siedende Jodamyl, welches durch An-

lagerung von Jodwasserstoff an α -Amylen (Normalpropyläthylen) erhalten worden ist. 2) Di-isoamylen $C_{10}H_{20}$, Siedp. 156.5 — 158°; 3) Aethyl-amyliketon Siedep. 153—155°, geht bei der Reduktion in einen secundären, bei 163—165° siedenden Alkohol über, bei der Oxydation in Valeriansäure und Propionsäure. 4) Methyl-hexylketon, Siedep. 163—165, zerfällt bei der Oxydation in Capronsäure und Essigsäure. Die Körper 2, 3, 4, welche fast bei derselben Temperatur siedeten, wurden getrennt, indem das Methyl-hexylketon an Natriumbisulfit gebunden wurde. In dem von dem Doppelsalz abgeseugten Oel wurde das Diamylen nachgewiesen, nachdem das Aethyl-amyliketon successive in den Alkohol und die Aetherschwefelsäure übergeführt war. Die zwischen 170 und 201° siedenden Fractionen enthalten Körper (wohl Ketone), welche sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu Doppelverbindungen vereinigen. Sie sind nicht näher untersucht worden.

Schotten.

Einfluss der Bernsteinsäure auf die Gährung des Rohrzuckers von U. Gayon (*Bull. soc. chim.* 35, 501—503). Rohrzuckerlösung wird durch Berührung mit Bierhefe invertirt und vergährt alsdann zu Alkohol; die Flüssigkeit enthält alsdann zwei Invertierungsmittel: das von Berthelot isolirte lösliche Ferment und Bernsteinsäure, welche nach Pasteur in allen fermentirten Flüssigkeiten sich befindet. Ersteres für sich vermag zu invertiren; es war die Frage, ist es (das Ferment) nothwendig und kann ohne dasselbe allein Bernsteinsäure den Rohrzucker invertiren. Die Entscheidung darüber liess sich mit *Mucor circinelloides* herbeiführen, welcher die Eigenschaft besitzt, in Rohrzuckerlösung zu vegetiren, ohne Invertirung desselben zu bewirken, während er in Glucose Alkoholgährung hervorruft. Schon der Umstand, dass *mucor circinelloides* in einem Gemisch von Rohrzucker und Glucose letztere vergährt, ersteren unverändert lässt, zeigt, dass die bei der Gährung entstehende Bernsteinsäure selbst nicht in statu nascendi Inversionskraft besitzt. In Uebereinstimmung hiermit ergaben 3 Reihen directer Versuche, welche mit 0.5 g (respektive 0.05) Bernsteinsäure auf 2 g Rohrzucker und 125 ccm Hefenwasser in Pasteur'schen Kolben mit 2 Hälsen angestellt wurden, dass nach Verlauf eines Monats keine Inversion des Rohrzuckers eingetreten war, gleichgiltig ob Schimmelbildung stattgefunden hatte oder nicht (d. h. ob *mucor* eingesät worden war oder nicht); und zwar hatte den Schimmelpilzen die Bernsteinsäure sowie Zucker als Nahrung gedient, wie sich aus der Verminderung dieser Stoffe in den mit Schimmelvegetation erfüllten Kolben erkennen liess. Es wird darauf hingewiesen, dass bei grösserem Zusatz von Bernsteinsäure oder wenn man das Aufkochen bei der Herrichtung der Pasteur'schen Kolben verlängert eine gewisse Menge des Zuckers invertirt war, die dann allerdings durch den *mucor* vergährt. Allein es zeigte sich, dass diese Inver-

sionswirkung der Bernsteinsäure, soweit sie sich beim Kochen bemerklich macht, ganz erheblich vermindert wird, wenn man die Mischungen nicht mit destillirtem, sondern mit Hefenwasser ansetzt.

Gabriel.

Ueber die Oxydationsprodukte der Cholalsäure von P. T. Clève (*Bull. soc chim.* 35, 373 — 379, 429 — 433). Verfasser giebt eine ausführliche Beschreibung seiner bereits früher (vgl. *diese Berichte* XIV, 272) kurz mitgetheilten Untersuchungen. — Für die Substanz $C_{50}H_{70}O_{17} + 4H_2O$ ergaben sich aus den (13) Analysen die Zahlen

	Berechnet	Gefunden		
		Mittel	Maximum	Minimum
C_{50}	63.69	63.42	63.77	63.09
H_{70}	7.43	7.61	7.88	7.42
$4H_2O$	7.10	—	7.56	—

Sie wird Biliansäure genannt, besitzt nicht den bitteren Geschmack der Cholansäure, giebt nicht die Pettenkofer'sche Reaction, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und scheidet sich daraus in kleinen Körnern oder Schuppen ab. In Alkohol, worin sie leicht löslich ist, dreht sie nach rechts $[\alpha] = 47^{\circ}4$ (auf krystallwasserhaltige Säure bezogen). Aus Eisessig scheidet sie sich beim Erkalten als seifenartige Masse ab, welche bald in lange, rhombische Nadeln übergeht; Axenverhältniss $a : b : c = 0.93 : 1 : 0.77$; Combinationen: (110) . (101) . (010) . (001). Spaltbarkeit: unscharf. — Die Säure selbst und ihre Salze geben erhitzt nach Bernstein riechende Dämpfe. Die Salze entsprechen den Formeln $C_{25}H_{33}R_3O_9$ oder $C_{25}H_{34}R_2O_9$ besser als den Formeln mit 24 Kohlenstoffatomen (vgl. hierzu Hammarsten, *diese Berichte* XIV, 71).

Biliansaures Calcium, $C_{50}H_{66}Ca_3O_{18} + 5H_2O$, ist aus der Säure und Kalkmilch erhältlich; seine Lösung in Wasser lässt, erhitzt, biegsame mikroskopische Nadeln fallen, die sich beim Erkalten wieder lösen. Das Krystallwasser entweicht nicht bei 100° , es wurde durch Erhitzen bis auf $170-180^{\circ}$ ausgetrieben. Biliansaures Barium, schießt aus sehr concentrirter Lösung in durchsichtigen, zu kugligen Massen vereinten Nadeln an. Es scheint 17 Moleküle Krystallwasser zu enthalten, von denen 16 bei 100° , das letzte bei 180° entweichen. Das neutrale Biliansaure Blei, ein amorpher Niederschlag oder kleine Tafeln und Schuppen wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Zusatz von Bleiacetat erhalten und ist bei 100° wasserfrei. Das saure Bleisalz, $C_{50}H_{68}Pb_2O_{18}$, (bei 100° getrocknet) entsteht, wenn man Bleinitratlösung zu einer warmen, gesättigten Lösung der Säure in stark verdünntem Ammoniak setzt. Bei 180° verliert es unter Zerfall 2 Moleküle Wasser.

Das neutrale Silbersalz, $C_{25}H_{33}Ag_3O_9$, (bei 100° getrocknet) bildet sich aus dem Kalksalz und Silbernitrat; es stellt

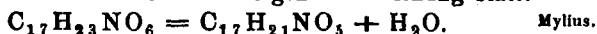
mikroskopische, wenig lichtempfindliche Schuppen dar. Das saure Silbersalz, $C_{25}H_{34}Ag_2O_9$, dem entsprechenden Bleisalz analog erhalten, tritt in farblosen, schwerlöslichen, lichtbeständigen Nadeln auf. — Die Formel der von Tappeiner (vgl. *diese Berichte* VI, 1282; XI, 2288) entdeckten Cholansäure, $C_{20}H_{28}O_6$, wird in $C_{24}H_{36}O_7$ umgewandelt:

	$C_{24}H_{36}O_7$	$C_{20}H_{28}O_6$	Tappeiner	Clève
C	66.07	65.93	65.84	65.57
H	8.25	7.69	7.99	8.37.

Clève trocknete die Substanz bei 100° , Tappeiner bei höherer Temperatur. Das Bleisalz, bei 100° $C_{24}H_{33}Pb_3O_7 + H_2O$, wird bei 180° wasserfrei und ist amorph. Analoge Zusammensetzung zeigen die von Tappeiner dargestellten Salze; der Aethyläther ist $C_{24}H_{35} \cdot (C_2H_5)O_7$. Tappeiner's saures Bariumsalz, $C_{20}H_{27}BaO_7 + H_2O$, erwies sich als ein Gemisch, insofern es an Alkohol Cholansäure abgab, während neutrales Salz zurückblieb. Gabriel.

Versuche über die Darstellung und Constitution des Colchicins und über die Beziehungen desselben zum Cholohicein und einigen anderen Zersetzungsprodukten von J. Hertel (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 245—255, 263—270, 281—289, 299—308, 317—321). Nachdem der Verfasser die bekannten Darstellungsmethoden des Colchicins angeführt und kritisiert hat, empfiehlt er folgende Modification des Verfahrens von Ebersbach, nach welcher man eine Ausbeute von 0.38—0.4 pCt. Colchicin aus dem Colchicum-samen erhält: die unzerkleinerten Samen werden mit Alkohol von 85 pCt. so oft digerirt, bis die Auszüge nur noch hellgelb erscheinen, (etwa viermal) die vereinigten Tincturen mit Magnesia versetzt, nach einigen Stunden davon abfiltrirt und, womöglich im Vacuum, durch Destillation vom Alkohol befreit. Der Rückstand wird mit dem zehnfachen Gewicht Wasser versetzt, von ausgeschiedenem Oel getrennt, filtrirt und mit Chloroform ausgeschüttelt, bis aller bittere Geschmack verschwunden ist. Das Chloroform lässt man in dünner Schicht verdunsten und trocknet das zurückbleibende Colchicin so lange bei 80 bis 100° bis es spröde geworden ist. Den noch darin enthaltenen Farbstoff kann man durch Lösen des Colchicins in Wasser, Filtriren und Verdampfen der Lösung entfernen. — Aus frischen, im Juni gegrabenen Knollen erhält man das Colchicin farblos, amorph (0.08 pCt.). Aus im August gegrabenen Knollen wurde ein gefärbtes Colchicin (0.06 pCt.) erhalten, dessen alkoholische Lösung bei freiwilliger Verdunstung einen krystallinischen Rückstand gab. — In dem oberirdischen Theil der Blätter konnte Colchicin nicht nachgewiesen werden, wohl aber in ihrem weissen unterirdischen Theil. Unreife, im Juni gesammelte Samen enthielten nur sehr geringe Mengen. — Das durch

Chloroform ausgeschüttelte Colchicin wird von einem harzartigen braunen Körper begleitet, von dem es durch Auflösen in Wasser befreit werden kann, dem Colchicoresin. Dasselbe enthält 64.59 pCt. C, 6.34 pCt. H, 3.11 pCt. N und 25.96 pCt. O, löst sich leicht in 30 procentigem Alkohol, wird bei 100° weich und schmilzt bei höherer Temperatur und theilt mit dem Colchicin das Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpeter. Es ist in den unreifen Samen und in den frischen Knollen nicht vorhanden, wohl aber in den getrockneten Knollen, den die Knollen umgebenden trocknen Blättern, und den reifen Samen und bildet sich aus Colchicin beim Aufbewahren an der Luft und beim Erhitzen im feuchten Zustande. — Das Colchicin (aus Samen) ist amorph, reagirt nicht basisch auf Pflanzenfarben, verbindet sich nicht mit Jodäthyl und schmilzt bei 145°. Von neuen Farbenreaktionen ist die mit Eisenchlorid, welches eine grüne Färbung bewirkt, hervorzuheben. Bei 105° getrocknet enthielt es 59.91 pCt. C, 6.66 pCt. H und 4.04 pCt. N, entsprechend $C_{17}H_{23}NO_6$. — Colchicin mit 30 Theilen Wasser und 2 Theilen Salzsäure von 25 pCt. auf 100° erwärmt lieferte Colchicein in weissen bei 150° schmelzenden Krystallen, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Alkohol. Dasselbe wirkt linksdrehend auf polarisirtes Licht ($[\alpha]_D = -31.6^\circ$) und ist zusammengesetzt $C_{17}H_{21}NO_5 + 2H_2O$. Es röthet schwach Lacmus und bildet amorphe Salze. Gleichzeitig mit dem Colchicein bildet sich amorphes in Wasser unlösliches, daher durch Kochen mit Wasser zu reinigendes, bei 90° schmelzendes, in Alkalien, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe lösliches β -Colchicoresin, $C_{24}H_{39}NO_{10}$, während ein in Wasser leicht löslicher Körper in der Mutterlauge des Colchiceins bleibt. Alle 3 Zersetzungsprodukte des Colchicins verhalten sich dem letztern ähnlich gegen Reagentien und theilen dessen giftige Eigenschaften, wie auch das Colchicosin. Am wenigsten giftig ist der wasserlösliche in der Mutterlauge des Colchiceins bleibende Körper. — Das Colchicoresin und β -Colchicoresin bilden sich aus dem Colchicin nur wenn es mit Luft in Berührung ist. Bei der Spaltung mit Salzsäure unter Luftabschluss liefert möglichst reines, fast farbloses Colchicin fast gar kein β -Colchicoresin, sondern 94.4 pCt. Colchicein. Die Bildung des letztern findet also nach folgender Gleichung statt:



Peptone und Alkaloide von Ch. Tanret (*Compt. rend.* 92, 1163). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die gewöhnlichen Reagentien, welche mit den Alkaloiden Niederschläge geben, dies auch mit einer angesäuerten Lösung von Peptonen thun, nur dass diese Niederschläge in einem Ueberschusse von Peptonen löslich sind. Ferner giebt coagulirtes Eiweiss in Natronlauge gelöst, nach Neutralisation der Base eine Flüssigkeit, die dieselben Reaktionen zeigt.

wie die Peptone, sogar Fehling'sche Lösung violettroth färbt, durch Kalk nicht gefällt wird und merklich löslich in gewöhnlichem Wein-geist ist. Die Entstehung von Niederschlägen durch Jodkaliumqueck-silber, durch Bromwasser und durch Gerbsäure erlaubt daher noch keinen Schluss auf die Anwesenheit von Alkaloiden und es müssen die letzteren nothwendig in Substanz dargestellt werden. Verfasser hat ferner gefunden, dass man nach Zusatz von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat (nicht aber von Kaliumbicarbonat) zu Pepton mittelst Aether ein flüssiges, flüchtiges Alkaloid ausziehen kann, welches alle Reactionen der Alkaloide zeigt, und dass aus faulendem Pepton in derselben Weise ein festes nicht flüchtiges Alkaloid sich isoliren lässt. Endlich erwähnt Verfasser, dass die von Brouardel und Bontmy (*d. Berichte* XIV, Heft 10) angegebene Unterscheidungsreaktion zwischen den Alkaloiden und den Ptomainen, die Reduktion des rothen Blut-laugensalzes, nur mit äusserster Reserve wird Anwendung finden können. Denn die Ptomaine bringen in einer Mischung von rothem Blutlaugensalz und Eisenchlorid nicht augenblicklich, sondern erst im Laufe einiger Secunden den Niederschlag von Berliner Blau hervor. Genau in derselben Weise aber verhalten sich krystallisirtes Ergotin, krystallisirtes Aconitin, Digitalin, während das Morphin, Eserin, das flüssige Hyoscyamin, das amorphe Aconitin und Ergotin den Nieder-schlag augenblicklich hervorrufen.

Pisner.

Ueber die Umwandlung des Morphins in Codein und in homologe Basen von E. Grimaux (*Compt. rend.* 92, 1140) Mat-thiessen und Wright haben gezeigt, dass ebenso wie beim Erhitzen von Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3$, mit Salzsäure unter Wasserabspaltung Apomorphin entsteht, das Codein, $C_{18}H_{21}NO_3$, Apomorphin, aber unter Chlormethylabspaltung liefert und haben daher angenommen, dass im Codein die Gruppe OCH_3 an Stelle einer Hydroxylgruppe im Morphin sich befinde. Verfasser hat, von der Ansicht ausgehend, dass das Morphin wegen seiner Löslichkeit in Alkalihydraten und seiner leichten Reducirbarkeit ein Phenol sei und das Codein sein Methyläther, mit Erfolg die Darstellung des Codeins durch Methy-lirung des Morphins nach gebräuchlicher Methode mittelst Natriumhy-drat und Jodmethyl versucht. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Morphin mit 1 Molekül $NaHO$ und 2 Molekülen Jod-methyl gelinde, so tritt eine lebhaftere Reaction ein, die sich in wenigen Augenblicken vollendet. Man erhält jedoch hierbei (85 pCt. der be-rechneten Menge) das Jodmethylat des Codeins, das absolut identisch ist mit dem aus Codein und Jodmethyl erhaltenen Produkt. Bei Anwendung von nur einem Molekül Jodmethyl, um die in secundärer Reaction entstehende Jodmethylverbindung zu vermeiden und das Codein selbst zu gewinnen, erhält man diese Base in der That,

jedoch ist die Ausbeute (10 pCt.) gering, hauptsächlich entsteht auch hier das Codeïnjodmethylat. Das synthetisch erhaltene Codeïn ist in jeder Beziehung identisch mit dem natürlichen, es schmilzt bei 153° , besitzt dieselbe Krystallform u. s. w. Erwärmt man Morphin mit Natriumhydrat und Jodäthyl, so erhält man den Aethyläther des Morphins, $C_{19}H_{23}NO_3$ (Ausbeute 40 — 45 pCt.). Diese Base krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser in harten glänzenden Blättchen, löst sich in 35—40 Theilen kochenden Wassers, schmilzt bei 83° und erstarrt zu einer farblosen, durchscheinenden Glasmasse, bräunt sich bei 100° und wird durch die Hydrate und Carbonate der Alkalien, aber nicht durch Ammoniak aus seinen Salzen gefällt. Das Chlorhydrat bildet feine Nadelgruppen. Da sonach erwiesen ist, dass das Codeïn der Methyläther des Morphins ist und mit Leichtigkeit Homologe des Codeïns dargestellt werden können, schlägt Verfasser für diese Klasse von Basen den Namen Codeïne vor und für den Methyläther die Bezeichnung Codomethylin, für den Aethyläther Codäthylin u. s. w. Das Codäthylin wirkt schon in kleinen Dosen giftig und zwar als Convulsivum.

Pinner.

Ueber ein neues durch Einwirkung von Selen auf Nicotin entstehendes Derivat von A. Cahours und A. Etard (*Compt. rend.* 92, 1079—1084). Erhält man ein Gemenge von 100 g Nicotin und 20 g Selen in lebhaftem Kochen, so füllt sich der Hals des Kolbens mit weissen blätterigen Krystallen, die Ammoniak und Selen enthalten, aber wegen ihres scheusslichen Geruchs und wegen der anhaltenden Kopfschmerzen, welche der frei werdende Selenwasserstoff erzeugt, nicht vollständig untersucht werden konnten. Unterbricht man das Kochen, sobald diese Krystalle sich nicht mehr in reichlicher Menge bilden, decantirt die heisse Flüssigkeit und unterwirft dieselbe der Destillation, so erhält man von 150 — 300° und darüber destillirende Oele, während theerige Massen zurückbleiben. Diese Oele können durch Zusatz von concentrirter Sodalösung und Destillation im Dampfstrom von Selen befreit und von einander getrennt werden, wenn man die Vorlage wechselt, sobald das überdestillirende Wasser nicht mehr leichte Oeltropfen zeigt, sondern milchig wird. Aus dem zuerst überdestillirten Wasser wird durch Ausschütteln mit Aether und Rectification eine Base $C_8H_{13}N$, Hydrocollidin, gewonnen. Dasselbe ist eine klare gelbe, constant bei 205° siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser und unlöslich darin, von durchdringendem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Mit Quecksilberchlorid giebt seine Lösung einen weissen, in der Hitze löslichen Niederschlag. Sein Goldsalz, $C_8H_{13}N \cdot HAuCl_4$, ist ein gelber, in heissem Wasser schmelzender und dann darin sich lösender Niederschlag; sein Platinsalz, $(C_8H_{13}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, ein orangegelber, in heissem Wasser löslicher

Niederschlag. Mit Jod giebt die Base eine rothbraune, mit Kupfersulfat, Kaliumbichromat, gelbem und rothem Blutlaugensalz keine Fällung. Die milchig übergehenden Destillate enthalten dasselbe Isodipyridin, welches die Verfasser durch Einwirkung von Schwefel auf Nicotin früher erhalten und beschrieben haben. Verfasser suchen die Entstehung dieser beiden Basen aus dem Nicotin in der Weise zu erklären, dass das Selen wie der Schwefel zunächst dem Nicotin Wasserstoff entzieht, dass alsdann der entstehende Selenwasserstoff noch unverändertes Nicotin unter Abspaltung von Ammoniak eines Theiles seines Stickstoffs beraubt und zugleich auf die so sich bildenden Produkte hydrogenisirend wirkt. In der That lieferte Selenwasserstoff dieselben Produkte wie das Selen, allein da hierbei Selen frei wird, so ist diese Reaction nicht entscheidend. Nicotin für sich allein zwei Tage hindurch im Kochen erhalten, lässt keine Spur Ammoniak entstehen. Früher haben Verfasser dargethan, dass, wenn man Nicotin durch dunkelroth glühende Röhren leitet, man Pyridinbasen, darunter vorherrschend Collidin, erhält. Sie haben jetzt gefunden, dass bei Kirschrothglut die niedrig siedenden Pyridinbasen fast verschwinden und Collidin in reichlicherer Menge auftritt, ausserdem aber dicke theerige Massen. Das erhaltene Collidin kocht bei 170° und besitzt grosse Neigung zur Polymerisation. Um die Constitution dieses Collidins aufzuklären, haben sie es mit Kaliumpermanganat bei $50-60^{\circ}$ oxydirt und dabei bei $232-233^{\circ}$ schmelzende Nicotinsäure erhalten. Sie sprechen daher ihr Collidin als ein Propylpyridin an.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Schimmelpilze von N. Sieber (*Journ. pr. Chem. N. F.* 23, 412). Die Nährlösung bestand in einem Falle aus Zucker und Gelatine, in dem anderen aus Zucker und Salmiak; zur Verhinderung der Spaltpilzentwicklung war Phosphorsäure zugesetzt. Um eine möglichst grosse Oberfläche der Luft auszusetzen befanden sich die Lösungen in flachen Schalen, lose mit Glasplatten zugedeckt. In diese Nährlösung wurden Sporen und Fäden von *Penicillium* und *Aspergillus glaucus* ausgesät. Die sich regelmässig nach wenigen Tagen an der Oberfläche bildende Haut wurde in die Flüssigkeit untergetaucht, worauf sich neue Vegetation an der Oberfläche einstellte. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass sich in der Lösung von Zucker und Salmiak vorwiegend *Aspergillus glaucus* entwickelt hatte, in der andern

waren ausserdem *Penicillium* und *Mucor Mucedo* vorhanden. Nach $2\frac{1}{2}$ monatlichem Stehen bei Zimmertemperatur enthielt die aus Zucker und Salmiak bestehende Nährlösung im Liter 31 g Pilzmasse mit 5.4 g Trockensubstanz; die aus Zucker und Gelatine bestehende nach 3 Monaten nur 8 g Pilzmasse mit 1.4 g Trockensubstanz. Die im Mörser zerriebene und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschene Pilzmasse ergab nach dem Trocknen bei 110—115° bis zum constanten Gewicht folgende Zusammensetzung:

Pilze aus Gelatine und Zucker:

In Aether lösliche Materie	18.70
In Alkohol - - - - -	6.87
Asche	4.89
Eiweiss	29.88
Cellulose	39.66
	<hr/>
	100.00.

Pilze aus Salmiak und Zucker:

In Aether lösliche Materie	11.19
In Alkohol - - - - -	3.36
Asche	0.73
Eiweiss	28.95
Cellulose	55.77
	<hr/>
	100.00.

In den ätherischen und alkoholischen Auszügen machte sich die Anwesenheit von Lecithin wahrscheinlich. Die Natur einer in diesen Auszügen gefundenen krystallisirten Substanz bedarf noch der weiteren Untersuchung. Die Prüfung des nach der Extraction bleibenden Rückstandes ergab, dass die Schimmelpilze, welche nur unter für ihr Leben ungünstigen Verhältnissen — bei ungenügender Sauerstoffzufuhr — Fermentationen bewirken, kein Mykoproteïn enthalten, eine für Fermentorganismen, wie Hefe und Spaltpilze, charakteristische und ihnen eigenthümliche Eiweisssubstanz.

Schotten.

Krystallinische Eiweisskörper aus verschiedenen Oelsamen vorläufige Mittheilung von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem. N. F.* 23, 481). Verfasser hat nach dem Verfahren von Grübler (*diese Brichte XIV, 543*) mittels Kochsalzlösung aus Hanf und Ricinussamen, Eiweiss extrahirt, welches er nach der Krystallform (reguläres System) für identisch mit dem von Grübler in Kürbissamen gefundenen hält. Das Eiweiss von Sesamsamen scheint ihm, obwohl auch octaëdrisch, nicht mit jenen identisch. Das Eiweiss aus Erdnuss, Sonnenblumen, Baumwollsamem, Haselnüssen und Früchten von *Aleurites triloba* und deren Pressrückständen hat er nicht im krystallisirten Zustand erhalten.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss des Chlorophylls von R. Sachsse (*Chem. Centralbl.* 1881, 236—240). Die Arbeit ist ein Nachtrag zu der in diesen *Berichten* XIV, 1117 erwähnten. Sie ist im Original nachzusehen, da sie einen Auszug nicht gestattet. Mylus.

Analytische Chemie.

Beitrag zur Trennung des Wolframs von Antimon, Arsen und Eisen, nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten von Albert Cobenzl (*Monatsheft f. Chem.* 2, 259). Verfasser war bei der Analyse eines im Jahre 1879 bei Cista in Böhmen gefundenen den Eisenmeteoriten nicht unähnlichen Metallstückes, welches ausser etwas Silicaten, Eisen, Wolfram, Antimon und Arsen enthielt, genöthigt, eine Methode zur Trennung der vier Metalle selbst auszuarbeiten, da Angaben darüber fehlen. Die Trennung gelang in folgender Weise. Das fein gepulverte und gesiebte Material wurde mit concentrirter Salpetersäure unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure in einem Kölbchen bis zur völligen Aufschliessung (5—6 Tage) erwärmt, das Produkt auf dem Wasserbade zur Staubtrockene eingedampft, der Rückstand wiederholt mit ganz verdünnter Salpetersäure übergossen und wieder getrocknet und schliesslich in ganz verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsäure aufgenommen. Dabei bleibt ungelöst das Wolfram (als Trioxyd) nebst den nicht aufschliessbaren Silicaten und Kieselsäure, von denen das Wolfram durch Lösung in sehr verdünntem Ammoniak und Glühen der eingedampften Lösung geschieden wurde. Die Silicate wurden dann mit Kalium-Natriumcarbonat aufgeschlossen. Die Salpetersäurelösung wurde mit gelbem Schwefelammonium übersättigt, wodurch Eisen und Thonerde gefällt wurden, das Filtrat angesäuert, die Fällung, Arsen und Antimon, oxydirt und als pyroarsensaure Magnesia und als Antimondioxyd bestimmt und aus der Lösung endlich der Kalk gefällt. Die Analyse ergab im Mittel:

Die Silicate enthielen:

Fe = 56.07	H ₂ O = 0.78	S = 0.053	SiO ₂ = 41.2
Wo = 25.39	Al ₂ O ₃ = 0.60	O = 0.28	Al ₂ O ₃ = 26.8
Sb = 9.85	CaO = 0.37	Silicate = 1.55	Fe ₂ O ₃ = 18.0
As = 5.08	C = 0.18	—	CaO = 14.0.

Dieser sogenannte Pseudometeorit ist höchst wahrscheinlich ein Hüttenprodukt. Pinner.

Destillation von Flüssigkeitsgemengen von D. Mendelejeff (*Russ. chem. Ges.* 12, 182—189 nach *chem. Centralbl.* 1881, 18) Um

eine continuirliche, fractionirte Destillation ermöglichen zu können, wird in ein auf gleichmässiger Temperatur erhaltenes Destillationsgefäss die zu destillirende Flüssigkeit mittelst eines Pulverisators eingespritzt, während das Phlegma ununterbrochen abgezogen wird. Dabei bleibt im Gegensatze zur gewöhnlichen fractionirten Destillation die Temperatur und die Zusammensetzung des Destillates und des Rückstandes stets gleich.

Mylius.

Titrirung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natron von Al. E. Haswell (*Dingl. Journ.* 240, 309—312). Die Titrirung der Eisenoxysalze mit unterschwefligsanrem Natron bei Gegenwart von Kupfersulfat und von Rhodankalium als Indicator (nach Oudemans) hat Uebelstände, welche dem Practiker wohl bekannt sind. Dieselben lassen sich vermeiden, wenn man statt des Rhodankaliums als Indicator Salicylsäure (Natronsalz) anwendet und den geringen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron, welcher nach eingetretener Entfärbung vorhanden ist, mit Kaliumbichromat (statt Jodlösung) wegnimmt. Man hat natürlich darauf zu achten, dass die vorhandene Säuremenge nicht so gross ist um den Eintritt des Eisen-Salicylsäureviolett zu verhindern. Das Zurücktitriren mit Kaliumbichromat ist übrigens nur erforderlich, wenn ein hoher Grad von Genauigkeit verlangt wird.

Mylius.

Ein neues Eudiometer von J. Riban (*Bull. soc. chim.* 35, 482 bis 486). Das vom Verfasser in Anwendung gebrachte Eudiometer unterscheidet sich von dem üblichen Bunsen'schen dadurch, dass die Funkendrähte nicht an gegenüberliegenden Stellen der Kuppe das Glas durchsetzen, und in das Innere hineinragen, sondern sie sind nebeneinander durch die Glaswandung geführt und schneiden mit der inneren Glasoberfläche ab: diese Disposition erscheint vortheilhafter als die erstere, weil beim Reinigen des Instrumentes und bei der Ueberfüllung des Gasinhaltes in Doyère's oder Ettling's Pipette keine Beschädigung der Drähte respective kein Zurückbleiben von Gas durch Adhäsion zwischen Glaswandung und Platindraht zu fürchten ist. — Zur Herstellung des neuen Instrumentes verfährt man am besten in folgender Weise: 2 feine Platindrähte, an dem einen Ende mit Knopf (oder Oese) versehen, werden derartig in ein Glasstück eingeschmolzen, dass die Knöpfe aus der Glasmasse noch herausragen und 5—8 mm von einander abstehen: die entgegengesetzte Seite des Glasstückes und somit der hervortretenden Spitzen der Platindrähte, welche hier 1—2 mm von einander abstehen, wird glatt geschliffen. Das so vorbereitete Glasstück wird nunmehr in den Gipfel der halbkugelförmigen, oder besser ovalen Kuppe oder auch in den seitlichen oberen Theil des Eudiometerrohrs eingeschmolzen, welches die Wandstärken 2.5—3 mm, den Durchmesser 15—18 mm, die Länge 200 bis 300 mm, den Hohlraum von 40—70 ccm aufweist. — Diese Eudio-

meter erweisen sich sehr widerstandsfähig bei der Verpuffung heftig detonirender Gasgemische, so konnte z. B. 1 Volumen Aethylen (Acetylen, Aethylwasserstoff) mit 4—5 Volumen Sauerstoff verbrannt werden, während sonst eine Verdünnung mit 20—30 Volumen Sauerstoff verlangt wird. — Um bei der Explosion den Stoss auf die Eudiometerwandungen abzuschwächen, verschliesst der Verfasser die Oeffnung des Instrumentes mit einem Kork- oder harten Gummipropfen, welcher von einem gläsernen Capillarrohr durchsetzt, an seinem unteren Ende etwas ausgehöhlt ist und im Moment der Entzündung gegen den Boden der Wanne gepresst wird.

Gabriel.

Zur Jodbestimmung nach Reinige von G. Klemp (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 248). Bei der Jodbestimmung nach Reinige (*Fresenius quant. Anal.* 6 Aufl. Bd. I, 483) lässt sich die Unannehmlichkeit, dass das ausgechiedene Mangansuperoxydhydrat in der Flüssigkeit einige Zeit suspendirt bleibt, wodurch ein Ueberschuss von Kaliumpermanganat schwerer erkannt wird, leicht dadurch beseitigen, dass man eine wässrige Chlorzinklösung zusetzt. Das sich bildende basisch kohlen saure Zinkoxyd reisst das Mangansuperoxyd namentlich beim Erwärmen in wenigen Secunden völlig nieder. Es ist sehr darauf zu achten, dass kohlen saures Alkali stets in geringem Ueberschuss vorhanden sei.

will.

Zur Zuckertitrirung mit Fehling'scher Lösung von C. Arnold (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 231). Zur Prüfung der Richtigkeit einer Fehling'schen Lösung wird die Vollhard'sche Methode der Kupfertitrirung mit Rhodanammonium (*Annal. d. Chem.* 190, 1) nach folgendem Verfahren empfohlen: 10—20 g Fehling'scher Lösung werden mit etwa dem 5fachen Vol. Wasser verdünnt, dann wird tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zugesetzt bis die tiefblaue Färbung in eine hell-grünblaue übergeht, erhitzt bis zum Sieden, und nach Zusatz von schwefliger Säure mit Rhodanlösung nach Vollhard's Angabe titrirt. Auch bei Zuckerbestimmungen lässt sich, wenn der Endpunkt unsicher zu erkennen war, die Vollhard'sche Methode verwenden. Man verwendet dann entweder das Filtrat oder das ausgewaschene Kupferoxydul. Im letzteren Falle löst man in wenig Salpetersäure, neutralisirt bis eine Trübung entsteht, welche auf Zusatz von schwefliger Säure verschwindet, u. s. w. nach Vollhard's Angabe.

will.

Ueber die Bestimmung von basischer Schlacke und Oxyden im verarbeiteten Eisen von W. Bettel (*Chem. News* 43, 100). Der Verfasser empfiehlt gegenüber der Methode von Fresenius und Eggertz das folgende Verfahren: 5 g der Eisenspähne werden mit einer Lösung von 10 ccm Brom und 35 g Bromkalium in 150 ccm Wasser erwärmt, bis alles Eisen gelöst ist, filtrirt, und mit einer Lösung von schwefliger Säure, welche 5 pCt. Salzsäure enthält, aus-

gewaschen. Wenn das Filtrat frei von Eisen ist, wird mit siedendem Wasser, das $\frac{1}{2}$ pCt. Salzsäure enthält, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, in eine Platinschale gespült, zu einem kleinen Volum eingedampft, und die Kieselsäure mit einer heissen Lösung von Natriumcarbonat ausgezogen. Man filtrirt, wäscht gut aus, glüht und wägt.

Will man die Bromdämpfe vermeiden, so empfiehlt sich auch folgendes Verfahren: 5 g des fein zerteilten Eisens werden in 60 ccm Kupferchloridlösung (1:2), welche mit 100 ccm einer gesättigten Chlorkaliumlösung vermischt ist, gelöst. Wenn mit dem Glasstab keine Eisentheilchen mehr fühlbar sind, werden 50 ccm verdünnter Salzsäure (1:20) zugegeben, gekocht und durch ein mit Salzsäure und Chlorkalium angefeuchtetes Filter filtrirt. Der Rückstand wird mit Chlorkalium, Salzsäure und zuletzt mit siedendem Wasser ausgewaschen, die Kieselsäure wie oben daraus abgeschieden, geglüht und gewogen.

Will.

Ueber Bestimmung des specifischen Gewichtes der Kartoffeln behufs Ermittlung ihres Gehaltes an Trockensubstanz und Stärkemehl von H. Fresenius (*Zeitschrift anal. Chemie* 20, 243). Zwischen dem specifischen Gewicht der Kartoffeln und ihrem Gehalt an Trockensubstanz und Stärkemehl bestehen bestimmte von Märker, Behrend und Morgen festgestellte Beziehungen. Die specifische Gewichtsbestimmung ist demnach ein, wenn auch nicht sehr genaues Mittel (bei Abweichungen um 0.5 pCt. manchmal bis zu 1—2 pCt. vom wirklichen Stärkegehalt), um den Stärkemehlgehalt der Kartoffeln zu finden. Für diese specifische Gewichtsbestimmung hat man 2 einfache Methoden: 1) die Methode von Balling-Fesca: Wägen der Kartoffeln in Wasser und in Luft, 2) die von Fresenius und Schulze: Einbringen der Kartoffeln in eine Kochsalzlösung, deren specifisches Gewicht dem der Kartoffel gleich gemacht und mit dem Araometer bestimmt wird. Der Verfasser hat beide Methoden nebeneinander geprüft und gefunden, dass sie übereinstimmende Zahlen liefern.

Will.

Ueber die Nessler'sche Ammoniakreaktion von Th. Salzer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 225). Die Thatsache, dass saure kohlen-saure Alkalien den Nachweis des Ammoniaks durch Nessler's Reagens verhindern, macht es nöthig bei der Prüfung von Brunnenwasser stets so zu verfahren, wie dies von Frankland u. a. zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks vorgeschrieben worden ist. Darnach werden 300 ccm Wasser mit 2 ccm Sodalösung (1:2) und 1 ccm Natron-lauge gemischt, nach der Klärung 100 ccm abgegossen und 2 ccm Reagens zugesetzt. Bei Säuerlingen müssen 3—5 ccm Natronlauge verwandt werden. Bei Anwendung sehr geringer Mengen von Ammoniak-salz und Nessler'schem Reagens lässt sich durch Ausbleiben der gelben Färbung die Anwesenheit von freier oder halbgebundener

Kohlensäure neben neutralen kohlensauren Salzen nachweisen. Ausserdem hat der Verfasser dies Verhalten zum Nachweis und zur Bestimmung von Alkalihydrat neben kohlensaurem Alkali (Werthbestimmung von Aetzkali) verwerthet.

Will.

Bestimmung der Alkaloide durch Kaliumquecksilberjodid von A. B. Prescott (*Americ. chem. Journ.* 1880, II, 294). Mayer hat zur volumetrischen Bestimmung der Alkaloide ein Verfahren angegeben (*J. B.* 1863, 703), wonach dieselben mit einer $\frac{1}{20}$ Normallösung von Quecksilberkaliumjodid titirt wurden, und hat die Menge des Alkaloïds, welche durch einen Cubikcentimeter seiner Lösung gefällt wurde, übereinstimmend gefunden mit dem ganzen oder dem halben oder $\frac{2}{3}$ des Aequivalents des betreffenden Alkaloïds. Es wurde jedoch nachher nachgewiesen, dass das Verhältniss zwischen Alkaloïd und Jodquecksilber im Niederschlag mit der Dauer der Einwirkung der Temperatur der Concentration der Lösung u. s. w. wechselt. In einigen Fällen stimmen die gewichtsanalytisch ermittelten Zahlen mit den volumetrisch ermittelten Aequivalenten nicht überein. Ferner entbehrt die Methode einer charakteristischen Endreaktion. Die vorgeschlagenen Reaktionen, sowie die Arbeiten, welche über diesen Gegenstand bekannt geworden sind, werden mitgetheilt und kritisirt. Wegen der Details muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Will.

Löthrohrreaktionen nach E. J. Chapman (*Berg- u. Hüttenm. Zeitschr.* 1881, 188—190). Ueber das Vorkommen von Phosphor im Eisendrath (an dessen Ausstrahlung von grünem Licht beim Verbrennen erkennbar), Erkennung von Spuren von Kupfer in Schwefelkiesen, von Antimon, über Verhalten der Silikate zu Phosphorsalz, Unterscheidung von Chrom und Mangan, Erkennung von Cadmium und Zink, Verhalten von Wismuthoxyd zu Soda, Erkennung von Carbonaten, Erkennung von Brom, Verhalten von Thallium werden Angaben gemacht von deren detaillirter Wiedergabe abgesehen werden kann, da sie nur für die Anhänger und Förderer der längst specialisirten hüttenmännischen Löthrohrkunst Interesse gewähren.

Mylius.

Molybdänsäure als Reagens auf Weingeist von K. Tumsky (*Chem. Centralbl.* 1881, 26 aus *Russ. chem. Gesellsch.* 12, 357—58). Die empfohlene Anwendung von Molybdänsäure in Schwefelsäure gelöst zur Nachweisung von Alkohol ist zu widerrathen, da die Blaufärbung mit Alkohol nur eintritt, wenn derselbe concentrirt ist, dagegen auch durch viele andre Reduktionsmittel hervorgerufen wird.

Mylius.