

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Détonation de l'acétylène, du cyanogène et des combinaisons endothermiques en général von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 613). Verfasser erinnert an den merkwürdigen Umstand, dass unter den Verbindungen mit grosser negativer Bildungswärme nur einzelne sich leicht explosiv zersetzen, während andere, wie z. B. Acetylen, Cyangas, Stickoxyd, bisher nicht zur Explosion gebracht werden konnten. Der Unterschied hängt nicht, wie man glauben könnte, mit der Grösse der Wärmeentwicklung oder mit der Temperaturerhöhung bei der eventuellen Zersetzung zusammen. Denn z. B. die Bildungswärme des Cyans (-74.5 Cal.), durch plötzliche Zerlegung in die Elemente frei gemacht, würde hinreichen um die Temperatur der Zersetzungsprodukte auf ca. 4000° zu bringen. Das Cyangas wird aber weder durch stärkstes Erhitzen, noch selbst durch den elektrischen Funken zu explosiver Zersetzung veranlasst. Das Chlormonoxyd dagegen, dessen Bildungswärme (-15.2 Cal.) nur etwa eine Temperatur von 1250° hervorbringen könnte, detonirt schon bei gelindem Erhitzen. — Die geringe Neigung zur Explosion wird auch nicht durch besondere Beständigkeit der betreffenden Verbindungen, oder durch die Fähigkeit derselben, sich aus den Elementen direkt wieder bilden zu können, bedingt. Denn das Cyangas wird durch wiederholte elektrische Entladungen langsam und vollständig in die Elemente zerlegt, und Arsenwasserstoff, der sich aus seinen Elementen unter Aufnahme von 36.5 Cal. pro Molekulargewicht bilden würde, zersetzt sich langsam und vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur; derselbe kann aber ebenfalls weder durch starkes Erhitzen noch durch den elektrischen Funken zu explosiver Zersetzung gebracht werden. — Es muss also in dem molekularen Bau solcher Stoffe ein Hinderniss liegen, welches die rasche Fortpflanzung der einmal begonnenen Zersetzung, die Explosionserscheinung verwehrt. — Hr. Berthelot weist darauf hin, dass auch bei den festen Körpern mit negativer Bildungswärme ähnliche Unterschiede bezüglich der Explosionsfähigkeit sich zeigen (z. B. Jodstickstoff verglichen mit dem Kaliumchlorat u. s. w.).

Nun weiss man, dass selbst der Dynamit durch einfaches Anzünden nicht zur Explosion gebracht wird, wohl aber durch die Detonation anderer Explosivstoffe, z. B. des Knallquecksilbers, und Berthelot wurde dadurch veranlasst, zu untersuchen, ob der gewaltige Explosionsstoss des Knallquecksilbers, der nach der Schätzung von Berthelot und Vieille einem Drucke von 40,000 kg pro Quadratcentimeter gleichkommen soll, auch bei den fraglichen Stoffen die Explosion herbeiführt. Die angestellten Versuche und deren Ergebniss werden ausführlich beschrieben. Es ergab sich, dass in der That Acetylen, Cyangas und Arsenwasserstoff momentan und vollständig in ihre Elemente zerlegt werden, wenn man Knallquecksilber in diesen Gasen detoniren lässt. Auch das Stickoxyd wird unter diesen Umständen zerlegt; nur wird der Vorgang dadurch verwickelter, dass der frei werdende Sauerstoff das Kohlenoxyd, welches aus dem Knallquecksilber stammt, zu Kohlendioxyd verbrennt. Für das Stickoxydul hat Verfasser schon früher (*Ann. chim. phys.* (5) IV, 145) nachgewiesen, dass sich dasselbe durch starken, mechanischen Stoss in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt.

Horstmann.

Sur les limites de l'électrolyse von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 661). Man pflegt bei der Elektrolyse häufig zwischen der primären Wirkung des elektrischen Stromes und den secundären Wirkungen der ausgeschiedenen Stoffe auf den Elektrolyten zu unterscheiden. Aber man konnte bisher nicht mit Sicherheit entscheiden, welcher Theil der beobachteten chemischen Vorgänge primär und welche sekundär zu Stande kommen. Hr. Berthelot hat nun einen interessanten Versuch zur Lösung dieser Frage gemacht. Er untersuchte, welche elektromotorischen Kräfte mindestens angewendet, d. h. welche Energiemengen durch die chemischen Prozesse der galvanischen Zelle in den Stromkreis mindestens übertragen werden müssen, um einen bestimmten elektrolytischen Vorgang eben hervorzurufen. Diese Energiemenge setzt er gleich dem Energieverbrauch bei der chemischen Arbeit des Stromes im Elektrolyten und schliesst daraus weiter auf die Natur der Vorgänge, die der Strom selbst bewirkt. — Als Electricitätsquelle wurden angewendet: Zink-Platinelemente (mit verdünnter Schwefelsäure), die nach Berthelot's Annahme 19 Cal. in einen Stromkreis übertragen, während in einer darin eingeschalteten Zersetzungszelle 1 g Wasserstoff oder äquivalente Mengen anderer Stoffe abgeschieden werden; ferner Daniell'sche Elemente, von welchen 24.5 Cal., und Zink-Cadmiumelemente (jedes Metall in seinem eigenen Sulfat), von welchen 8 Cal. an den Stromkreis abgegeben wurden. Durch Combination mehrerer solcher Elemente kann die elektromotorische Kraft des Stromkreises hinreichend variiert werden, um in engen Grenzen zu erfahren, welche Energiemenge bei einem gegebenen Falle nothwendig ist und welche nicht mehr ausreicht. — Berthelot beobachtete z. B. dass die Zer-

setzung von Kaliumsulfat in Lösung zwischen Platindrahtelektroden bemerkbar wurde (durch Gasentwicklung) bei Anwendung von 2 Zinkplatin- und 2 Zinkcadmiumelementen (54 Cal.), aber nicht mehr mit 2 Zinkplatin- und 1 Zinkcadmiumelement (46 Cal.); oder in noch engeren Grenzen, dass noch Zersetzung stattfand mit 1 Daniell, 1 Zinkplatin- und ein Zinkcadmiumelement (51.5 Cal.). aber nicht mehr mit 2 Daniell-Elementen (49 Cal.). Der Strom verrichtet also eine chemische Arbeit, die zwischen 49 und 51.5 Cal. verbraucht. Dies kommt aber ziemlich genau der Wärmemenge gleich, welche frei werden würde, wenn man das gesammte Resultat der Elektrolyse des Kaliumsulfats wieder rückgängig machte: Neutralisation von Säure und Base ($\frac{1}{2} \text{SO}_4 \text{H}_2 \text{aq}$, KOH aq) = 15.7 Cal. plus Vereinigung des abgeschiedenen Wasserstoffs und Sauerstoffs $\frac{1}{2}(\text{H}_2 \text{O}) = 34.5$, im ganzen 50.2 Cal. — Wenn nach der gewöhnlichen Annahme durch die primäre Wirkung des Stromes am negativen Pol Kalium abgeschieden würde, welches erst durch sekundäre Wirkung mit dem Wasser KOH und H bildete, und am positiven Pol verdünnte Schwefelsäure und Sauerstoff, so müssten von dem Strome 98 Cal. geliefert werden, was nach den angeführten Beobachtungen nicht möglich sein kann. — Nimmt man als positive Elektrode eine Kupferplatte, so bildet sich Kupfersulfat statt Sauerstoff, und es erfordert der gesammte Vorgang in der Zersetzungszelle nur noch 22 Cal. Dementsprechend genügt jetzt 1 Daniell (mit 24.5 Cal.) zur Zersetzung, aber nicht mehr 1 Zinkplatinelement (19 Cal.). — Mit einer Zinkplatte als positive Elektrode wird bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat gebildet: Zinksulfat, Kalihydrat und Wasserstoff, wodurch im ganzen 3 Cal. frei würden. Der Vorgang vollzieht sich in der That ohne andere Energiequelle, sobald man die Elektroden direkt metallisch verbindet. — Besteht die negative Elektrode aus Quecksilber, so wird Kalium abgeschieden und es bildet sich Amalgam. Berücksichtigt man die Bildungswärme des Amalgams, so erfordert jetzt der gesammte chemische Vorgang in der Zelle eine Zufuhr von 72.3 Cal. und er findet in der That eben noch statt, wenn der Strom 73.5 Cal. (3 Daniell) zuführen kann. Mit 2 Daniell- und 1 Zinkplatinelement (68 Cal.) beobachtete Berthelot wohl noch Gasentwicklung, aber das Quecksilber enthielt kein Kalium mehr. — Bei allen diesen Beispielen findet also die elektrolytische Zersetzung statt, sobald der Strom diejenige Energiemenge zuführen kann, welche die Gesammtheit der chemischen Vorgänge erfordert. Ein Unterschied zwischen primären und sekundären Wirkungen, wie man sie bisher angenommen, zeigt sich nicht. Dieselbe Erfahrung wiederholte sich bei den anderen untersuchten Elektrolyten: Magnesium-, Zink-, Cadmium- und Kupfersulfat, Chlor-, Brom- und Jodkalium.

Sur les combustion opérées par le bioxyde d'azote von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 668). Verfasser versucht zu erklären, warum viele in Sauerstoff leicht brennbare Stoffe mit Stickoxyd durch eine Flamme oder den elektrischen Funken sich nicht entzünden lassen um fortzubrennen, obgleich die Verbrennung durch das Stickoxyd bekanntlich mehr Wärme liefert als durch den Sauerstoff.

orstmann.

Theorie der übersättigten Salzlösungen von G. Marpmann (*Arch. Pharm.* 16, 354). Ueberkaltete Flüssigkeiten sollen durch intramolekulare Gasabsorption krystallisiren und die entstehenden Krystalle verdichtete Gase enthalten. Experimentelle Belege für diese und ähnliche Behauptungen soll eine ausführliche Abhandlung bringen.

Horstmann.

Ueber die isomeren Zustände der Haloidsalze von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 870). Bei der Umwandlung der gelben Modifikation des Quecksilberjodids in die rothe Modifikation findet Verfasser eine Wärmeentwicklung von + 3 Cal. für HgJ_2 . Bezüglich des Jodsilbers wiederholt Verfasser seine frühere Bemerkung, dass dasselbe als Niederschlag in einer wenig beständigen Modifikation entstehe und nachträglich in einen stabileren Zustand übergehe. Wenn man nämlich Silbernitrat in Jodkalium giesst (nicht umgekehrt), so werden im ganzen nach 2 Minuten 26.9 Cal. frei, und davon 21.1 schon in der ersten halben Minute; der Rest von 6.6 Cal. entwickelt sich erst nach und nach, und rührt nach Berthelot von der Veränderung des Zustandes her. — Auch aus dem Doppelsalze AgJ , 3KJ , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ durch Wasser abgeschieden, scheint das Jodsilber nicht sogleich den stabilen Zustand anzunehmen, wie bei sofortigem Auflösen in Cyankalium zu erkennen ist. — Nach einigem Stehen ergeben jedoch die Niederschläge stets dieselbe Lösungswärme (in Jodkalium oder Cyankalium), wie auch das krystallisirte Jodsilber. Ein thermischer Unterschied zwischen dem stabilen, amorphen und dem krystallinischen Zustand lässt sich nicht erkennen. — Gleiches gilt auch für Chlor-, Brom- und Cyansilber. — An diese experimentellen Ergebnisse werden längere, sehr allgemeine Betrachtungen geknüpft.

Horstmann.

Untersuchungen über die Elektrolyse von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 757). Fortsetzung der oben referirten Mittheilung über denselben Gegenstand. Die Beobachtungen beziehen sich auf Verbindungen, bei deren Elektrolyse etwas verwickeltere Erscheinungen auftreten. In Ferrosulfatlösung beobachtet man Anzeichen einer Zersetzung, wenn der elektrische Strom 32.5 Cal. zuführen kann. Es scheidet sich metallisches Eisen am negativen Pol ab, und am positiven Pol wird basisches Eisenoxydsalz gebildet. Diese chemischen Vorgänge erfordern nach Berthelot etwa 32—34 Cal., während bei der Entwicklung von freiem Sauerstoff 47 Cal. nöthig

wären. Durch die Oxydation des Ferrosulfates wird also die zur Zersetzung nöthige elektromotorische Kraft um den Betrag der dabei entbundenen Wärme vermindert. Bei grösseren elektromotorischen Kräften erscheint neben den früheren Zersetzungsprodukten Wasserstoff und Sauerstoff. — Bei Manganosulfat wird Zersetzung zuerst wahrgenommen bei Zufuhr von 38 Cal. Die Produkte sind Wasserstoff am negativen und Mangandioxyd (neben freier Säure) am positiven Pol, zu deren Bildung 37 Cal. erforderlich sind. — Verstärkt man die elektromotorische Kraft bis auf 62.5 Cal. und mehr, so erscheint neben den früheren Zersetzungsprodukten metallisches Mangan und Sauerstoff, zu deren Bildung nach thermochemischen Daten 60.5 Cal. nothwendig sind. — Aehnliche Versuche mit Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat und Kaliumacetat gaben zwar nicht gleich deutliche Resultate wegen störender Polarisationserscheinungen, doch bestätigten sie im Allgemeinen die früheren Schlüsse. Eine elektrolytische Zersetzung geht vor sich, sobald die dazu nöthige Energiemenge von dem elektrischen Strom zugeführt werden kann. Die erforderliche Energiemenge wird aber nicht durch einen sog. primären Vorgang allein bestimmt, sondern durch die Summe aller chemischen Vorgänge in der Zersetzungszelle. Daher wechselt auch die Natur dieser Vorgänge mit der Grösse der elektromotorischen Kraft.

Horstmann.

Ueber die spezifische Wärme der Gase bei hoher Temperatur von Mallard Le Chatelier (*Compt. rend.* 93, 1014). Die Verfasser finden die spezifische Wärme bei constantem Volum bezogen auf das Molekulargewicht bei Temperaturen gegen 2000°

für Kohlensäure	12.6	}	gewöhnliche Wärmeeinheiten,
für Wasserdampf	11.5		

d. i. für beide Gase etwa doppelt so viel, als nach den bisherigen Beobachtungen unter 200°; die specifischen Wärmen von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd seien auch gegen 2000° noch untereinander gleich, doch um etwa die Hälfte grösser als unter 200°. — Die Resultate, die nur als Annäherungen betrachtet werden können, stützen sich auf Messungen des Drucks in detonirenden Gasgemischen mittelst eines Metallmanometers. Einzelheiten der Apparate und der Beobachtungsmethode sind schon in einer vorhergehenden Note derselben Verfasser (*Ueber die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gase bei hohen Temperaturen, Comp. rend.* 93, 962) beschrieben.

Horstmann.

Chemische Affinitätsbestimmungen von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 486). Zwischen Salzsäure, Chlorcalcium und Oxalsäure in Lösung über Calciumoxalat stellt sich ein chemisches Gleichgewicht her, welches nach dem von Guldberg und Waage aufgestellten Massenwirkungsgesetz bei wechselnden relativen Mengen der reagirenden Stoffe eintreten soll, wenn

$$\frac{\text{Oxalsäure} \times \text{Chlorcalcium}}{\text{Salzsäure}} = \text{Const.}$$

(wobei die Namen der Stoffe zugleich ihre relative Menge in Aequivalentgewicht bezeichnen). Nach ausführlichen Versuchen Ostwald's bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen, und auch mit Salpetersäure statt Salzsäure, fand sich diese Relation nicht bestätigt. Das Produkt, welches constant sein sollte, nimmt regelmässig ab, wenn man die relativen Mengen der Oxalsäure oder des Chlorcalciums gegenüber der anderen Säure vergrössert, und zwar bewirken äquivalente Mengen der beiden Stoffe gleich starke Abnahme. — Eine befriedigende Erklärung der Erscheinung, die das Guldberg-Waagesche Gesetz aufrecht zu halten gestattet hätte, ist dem Verfasser bisher nicht bekannt geworden.

Horstmann.

Antwort auf eine Notiz von Isambert über Ammoniumcarbonat von Engel und Moitessier (*Compt. rend.* 93, 899). Wie in diesen *Berichten* XIV, 2678 in einem Referat mitgetheilt worden ist, hat Hr. Isambert das von den Verfassern aufgestellte Gesetz (dass bei Verbindungen, welche Dissociation erleiden, letztere nicht mehr eintritt, wenn die Tension eines der Bestandtheile der Verbindung, durch Zusatz im Ueberschusse, grösser wird als die Spannung der Verbindung selbst für die betreffende Temperatur) als nicht zutreffend bezeichnet. Verfasser erwidern darauf, dass die Tensionsmessungen des Hrn. Isambert (Ammoniumcarbonat + Kohlensäure oder + Ammoniak) falsch sind, weil die Messungen desselben Forschers für das Ammoniumcarbonat allein ausserordentlich stark (um 100 mm und darüber) abweichen von den unter einander stimmenden Messungen von Naumann und Horstmann, dass ferner bei der von Isambert befolgten Methode ein Gleichgewichtszustand erst nach mehreren Tagen eintritt und dass weitere Complicationen dann entstehen, wenn die Bestandtheile einer sich dissociirenden Verbindung in mehreren Verhältnissen mit einander sich zu verbinden vermögen.

Pinner.

Ueber die Zersetzung der Ameisensäuren Salze bei Gegenwart von Wasser von J. Riban (*Compt. rend.* 93, 1023). Hr. Riban hat in evacuirtten Röhren Ameisensäure Salze in verdünnter Lösung auf 175° erhitzt und die dabei entstandenen Gase, die frei gewordene Säure u. s. w. untersucht. Zunächst wurde freie Ameisensäure in 2procentiger Lösung auf 175° 24 Stunden lang erhitzt. Hierbei entstanden 0.35 ccm CO₂, 0.39 ccm H und 1.18 ccm CO, so dass also bei der freien Säure die Zersetzung nur in geringem Maasse stattfindet und zwar zum Theil in gleiche Volume CO₂ und H, zum Theil in CO und H₂O. Bei der Untersuchung der Salze wurden folgende Resultate erhalten:

	K-Salz	Na-Salz	NH ₄ -Salz	Ba-Salz	Ca-Salz	Mg-Salz	Mn-Salz	FeO-Salz	Co-Salz	Ni-Salz	Zn-Salz	SnO-Salz	Pb-Salz	Cu-Salz	Hg ₂ O-Salz	Ag-Salz
Zeitdauer der Erhitzung	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	75h ccm	72h ccm	98h ccm	96h ccm
CO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.2	1.1	30.9	68.9	90.0	52.3	31.9	91.6	26.3	42.5
H	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.3	0.3	1.3	27.4	24.0	105.5	52.7	72.3	48.7	0.5	19.3
CO	0.0	0.0	4.4	0.0	1.7	3.1	0.7	1.7	1.9	4.7	1.6	1.0	?	0.0	0.5	0.2

Bei den Salzen der fixen Alkalien und des Baryts findet demnach gar keine Zersetzung statt, beim Ammoniumsalz findet sich die unter den Gasen fehlende Kohlensäure als Carbonat, bei den Salzen der Magnesiumgruppe, bei denen Zersetzung eintritt, entstehen zugleich die Oxyde, beim Mangansalz weisses Manganoxydul, beim Eisensalz zum Theil schwarzes Oxydoxydul, beim Kobalt- und Nickelsalz entstehen neben den Oxyden zugleich die Metalle, daher die zu kleine Menge Wasserstoff, welche bei den Gasen bleibt, während beim Zink neben dem Oxyd eine kleine Menge krystallisirten, basischen Carbonats sich bildet. Beim Bleisalz endlich findet sich das Blei in Form von in orthorhombischen Prismen krystallisirtem, neutralem Carbonat vor.

Pinner.

Verflüssigung und Kälte, erzeugt durch gegenseitige Einwirkung fester Körper von Miss Evelyn M. Walton (*Philos. Magazin* 12, 290). Verfasserin bestimmte die Temperaturenniedrigung, welche beim Mischen und der Verflüssigung fester, wasserhaltiger Salze entsteht:

	Anfangs-Temp.	niedrigste Temp.	Temperaturenniedrigung
Pb (N O ₃) ₂ mit Na ₂ CO ₃ . 10H ₂ O	19	—17	36° C.
» » » »	0	—17	17
Ba (N O ₃) ₂ » » » »	21,3	—13,7	35
» » » »	—1	—17	16
Al ₂ (NO ₃) ₆ . 18H ₂ O » » » »	14	—18	32
» » » »	—4	—18	14
Cu(NO ₃) ₂ 6H ₂ O » » » »	16,5	—18	34,5
» » » »	—2	—15	13

Die erreichbare niedrigste Temperatur zeigte sich also bei dieser Reihe unabhängig von der Anfangstemperatur. Die Verfasserin beobachtete, dass bei sehr niedriger Temperatur (etwa —20° C.) ein

kohlensaures Eisenoxyd in flüssigem Zustande bestehe; die tiefrothe Lösung giebt, sowie die Temperatur sich erhöht, eine stürmische Entwicklung von Kohlensäure unter Ausscheidung unlöslichen Eisenoxydes. Eine andere Beobachtung, dass eine Mischung von Silbernitrat mit Quecksilberchlorid beim Zusammenreiben merklich weich — halbflüssig — wird, deutet die Verfasserin auf die Bildung eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, wasserfreien Quecksilberoxydnitrates; (während eine leichtflüssige Mischung der beiden Salze vorliegt. D. Ref.)

Schertel.

Anorganische Chemie.

Zersetzung des Wasserdampfes durch elektrische Entladungen von Dehérain und Maquenne (*Compt. rend.* 93, 895); **Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff durch elektrische Entladungen** von denselben (*Compt. rend.* 93, 965). Da die Feuchtigkeit die Natur der elektrischen Entladung stark verändert, haben Verfasser die Wirkung dunkler Entladungen schwacher Ströme sowohl auf Wasserdampf als auch auf feuchtes Knallgas studirt und gefunden, dass derselbe Strom einerseits Wasser zu zersetzen, andererseits Wasserstoff mit Sauerstoff zur Verbindung zu bringen im Stande ist. Lässt man einen Induktionsstrom, der unter Normaldruck Funken von 5—25 mm, im Vacuum aber die bekannten Lichtbüschel giebt, in Form dunkler Entladungen durch feuchte, evacuirte Röhren längere Zeit hindurchgehen, so entsteht Knallgas. Dagegen beobachtet man beim Durchgang desselben Stromes durch mit feuchtem Knallgas gefüllte Röhren zunächst eine Verminderung des Drucks in den Röhren, bis nach längerer oder kürzerer Zeit Explosion eintritt. — In einer dritten Notiz (*Compt. rend.* 93, 1021) theilen dieselben Forscher mit, dass beim Durchgang solcher elektrischer Ströme durch feuchten Stickstoff Wasserzersetzung eintritt, der freiwerdende Sauerstoff sich aber mit dem Stickstoff zu Salpetersäure vereinigt.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit der Sulfate des Baryts und des Strontians in concentrirter Schwefelsäure von Eug. Varenne und Pauleau (*Compt. rend.* 93, 1016). Durch Zusatz concentrirter (91 procentiger) Schwefelsäure zu einer 5procentigen Lösung von Baryumchlorid und Baryumnitrat, bis der entstandene Niederschlag verschwunden war, oder umgekehrt durch Zusatz der Barytsalzlösung zur Schwefelsäure bis zum Eintreten einer bleibenden Trübung, haben die Verfasser die Löslichkeit des Baryumsulfats in Schwefelsäure zu be-

stimmen gesucht und gefunden, dass 1 g Barymsulfat, aus dem Nitrat dargestellt, 1519 g H_2SO_4 braucht, dagegen, aus dem Chlorid dargestellt, 3153 g, so dass die kleine Menge freier Salpetersäure die Löslichkeit des Sulfats in Schwefelsäure sehr stark beeinflusst. Das Strontiumsulfat (aus Strontiumchlorid) löste sich in 1256 g der 91-procentigen Schwefelsäure.

Pinner.

Weitere Versuche über das Atomgewicht des Antimons von Josiah Parsons Cooke (*Chem. News* 44, 245). (Siehe diese Berichte XIII, 951; 1132.) Aus Antimontribromid, durch wiederholte Destillation und zweimalige Sublimation in einem Strome trockener Kohlensäure in feinen, seideglänzenden, völlig farblosen und beim Aufbewahren unveränderlichen Nadeln erhalten, wurde durch Fällung mittels Silbernitrat und Wägung des entstandenen Silberbromides der Bromgehalt ermittelt. Fünf Bestimmungen ergaben Brommengen, welche zwischen 66.652 pCt. und 66.685 pCt. schwankten und im Mittel 66.6679 aufwiesen. Fünf weitere Brombestimmungen, volumetrisch mit Silberlösungen ausgeführt, ergaben im Mittel 66.6651 pCt. Für das Atomgewicht des Antimons = 120 werden 66.6666 pCt. Brom erfordert, wenn $Ag = 108$ und $Br = 80$ angenommen werden.

Schertel.

Revision des Atomgewichtes des Cadmiums von Oliver W. Huntington, mitgeteilt aus dem Laboratorium des Harvard College von Josiah Parsons Cooke (*Chem. News* 44, 268). Zur Bestimmung des Atomgewichtes von Cadmium wurden die beim Antimon beschriebenen Methoden angewendet. Das Cadmiumbromid war durch Sublimation in sehr glänzenden, tafelförmigen Krystallen mit nur einer optischen Axe normal zur ausgebreiteten Fläche erhalten worden. Durch Wägung des gefällten Bromsilbers wurde das Atomgewicht = 112.31 (im Mittel von acht Bestimmungen, welche zwischen 112.26 und 112.34 schwankten), durch Bestimmung des zur Fällung nöthigen Silbers = 112.32 (aus acht Werthen, zwischen 112.26 und 112.39) gefunden, wobei Silber = 108 und Brom = 80 angenommen wurden.

Schertel.

Siedepunkt des Antimonjodides und eine neue Form des Luftthermometers von W. Z. Bennett; mitgeteilt aus dem Laboratorium des Harvard College von Josiah Parsons Cooke (*Chem. News* 44, 255). Der Siedepunkt des Antimontrijodides wurde in drei Bestimmungen zwischen 400.4° und 400.9° C gefunden für normalen Luftdruck. Die mitgetheilte Form des hierbei angewendeten Differentialluftthermometers mag in dem Originale nachgesehen werden.

Schertel.

Ueber die Veränderlichkeit der Lösungen unterschweflig-saurer Salze von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. News* 44, 1150). Mehrere, ein Jahr hindurch und länger fortgesetzte Versuchs-

reihen über die Veränderungen, welche Lösungen von unterschwefligsaurem Kali oder Natron (etwa $\frac{1}{10}$ normal) beim Aufbewahren erleiden, haben ergeben, dass die Lösung des Natronsalzes dem Kalisalz vorzuziehen ist und dass der Zusatz einer geringen Menge von Kalihydrat die Beständigkeit erhöht, der bisher empfohlene Zusatz von kohlensaurem Ammon dagegen die Haltbarkeit entschieden beeinträchtigt.

Schertel.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss der Opiansäure von O. Prinz (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 353). Beim Lösen von Opiansäure in dem gleichen Gewicht Salpetersäurehydrat bildet sich in vorwiegender Menge Nitroopiansäure. Dieselbe erscheint, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in hellgelben, glänzenden Prismen; sie schmilzt bei 166° . Ihre gut krystallisirten Salze sind in Wasser leicht löslich. Der Aethyläther schmilzt bei 96° . Dampft man die wässrigen Mutterlaugen dieser Säure stark ein, übersättigt mit Ammoniak und fügt Chlorbaryumlösung hinzu, so fällt das Barytsalz der Nitrohemipinsäure in Nadeln aus. Die freie Säure krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, von dem sie bei 105° nur die Hälfte, die andere Hälfte aber erst bei der Temperatur des Schmelzens (155°) abgibt. In ganz geringer Menge entsteht neben den beiden eben erwähnten Säuren ein im Wasser unlöslicher Körper von der Formel $C_{10}H_{10}NO_6$; er schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 252° . Wird die Nitroopiansäure mit Zinnchlorür und Salzsäure gekocht, so scheiden sich bald weisse Nadeln von Azopiansäure, $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$, (Schmelzp. 184°) aus. Schwefelammonium bewirkt dieselbe Reduktion. Beim Kochen der Azosäure mit überschüssigem Barytwasser scheidet sich ein glänzendes Pulver aus; es ist nach der Analyse das Barytsalz der Amidohemipinsäure, aus der Azopiansäure durch Wasseraufnahme entstanden, wobei die Formylgruppe zur Carboxylgruppe geworden wäre. Die Abscheidung der freien Säure gelingt nicht. Trägt man in eine Lösung der Opiansäure in heisser, concentrirter Salzsäure allmählich chloresaurer Kali ein, so scheidet sich die Monochloropiansäure in Flocken aus. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet sie weisse Nadeln (Schmelzp. 210°). Bei Anwendung grösserer Mengen chloresaurer Kalis entsteht Dichloropiansäure und Chloranil. Bromwasser bewirkt die Bildung eines Gemenges von krystallinischen Substitutionsprodukten. Wird die aus der Opiansäure mittels Salzsäure schon von

Matthiessen und Foster (*Ann. Chem. Suppl.* 1, 2, 5 und 7) gewonnene Methylnoropiansäure, in concentrirter Salzsäure gelöst in der Kälte mit chloresurem Kali versetzt, so scheidet sich Monochlormethylnoropiansäure aus. Sie erscheint aus heissem Wasser umkrystallisirt in glänzenden, bei 206° schmelzenden Nadeln. Phosphorpentachlorid wirkt schon in der Kälte auf Opiansäure ein. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids bleibt eine starre, nicht krystallisirbare Masse. In ätherischer Lösung mit Zink und Salzsäure versetzt, liefert dieselbe ein Reduktionsprodukt, welches nicht der erwartete Aldehyd der Opiansäure, sondern Meconin zu sein scheint, wenn auch die Krystallform eine andere ist und der Schmelzpunkt einige Grade tiefer gefunden wurde. Die Nitro-, Chlor- und Bromverbindungen der beiden Körper sind identisch. Schotten.

Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen von R. Schmitt und M. Andresen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 426). Trichlor-*p*-amidophenol bildet sich, wie schon *diese Berichte* XIV, 1405 erwähnt, wenn ein Chlorstrom in rauchende Salzsäure geleitet wird, welche feingepulvertes, salzsaures *p*-Amidophenol suspendirt enthält. Auf 50 g des Salzes werden zweckmässig 2—2½ L Salzsäure angewendet und das Gefäss fortwährend umgeschüttelt. Gegen Ende der Reaction erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Eine Probe davon, in Wasser gelöst, mit Chlorkalk behandelt, darf keine Emulsion geben; vielmehr müssen sich aus klarer Lösung sofort Flocken von Trichlorchinonchlorimid ausscheiden. Dass bei der soeben beschriebenen Darstellungsweise das Chlor nicht den Ammoniakrest, sondern den aromatischen Kern angreift, während bei der Chlorirung in wässriger Lösung Chinonchlorimid entsteht, rührt daher, dass das Chlorimid, wie auch R. Hirsch (*diese Berichte* XIII, 903) gezeigt hat, durch rauchende Salzsäure sofort in gechlortes Amidophenol verwandelt wird. Zur Darstellung des freien Trichloramidophenols wird die grösste Menge der Salzsäure auf dem Wasserbade verjagt und aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes die freie Base durch Natriumcarbonat gefällt. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 159° schmelzen. Ihre Salze zersetzen sich sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch beim Erhitzen für sich allein, unter Abscheidung resp. Sublimation der freien Base. Um das Trichlorchinonchlorimid zu gewinnen, wird die schwachsaure Lösung des salzsauren Trichloramidophenols mit Chlorkalklösung versetzt, bis die grünviolette Färbung verschwunden ist. Das zunächst in Flocken ausgeschiedene Chlorimid lässt sich aus heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Trichlorchinonchlorimid mit der 3 Aequivalenten entsprechenden Menge Anilin, so scheiden sich bald gelbe, schillernde Blättchen von Dichlorchinon-

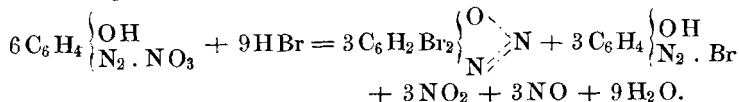
dianilid aus. Daneben ist salzsaures Anilin und Salmiak entstanden. Das Dianilid wird aus heissem Benzol umkrystallisirt; es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tiefblauer Farbe. Wie das Anilin wirkt das Orthoamidophenetol; es entsteht das Dichlorchinondio-oxäthylanilid, $C_6Cl_2O_2(NHC_6H_4OC_2H_5)_2$. Dieselben Produkte bilden sich bei der Einwirkung des Anilins und Amidophenetols auf Trichlorchinon. Die Verfasser werden den Verlauf dieser Reaktionen noch weiter studiren. Wird zu einer erwärmten alkoholischen Lösung von Trichlorchinonchlorimid (1 Molekül) Dimethylanilin (2 Moleküle) gefügt, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau und bald scheiden sich zolllange, goldgrünschimmernde Nadeln von Trichlorchinondimethylanilenimid aus, entstanden durch Substitution des am Stickstoff

hängenden Chloratoms durch Dimethylanilen, $C_6Cl_3H \left\{ \begin{array}{l} O \\ \vdots \\ N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} \right.$

Es ist fast unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Bei der Reduktion mit Schwefelammon liefert es ein Trichloramidophenol, in welchem ein Amidwasserstoff durch Dimethylanilen ersetzt ist; bei der Reduktion mit schwefliger Säure neben diesem Phenol dessen Sulfosäure. Man trennt die beiden Körper, indem man die ammoniakalische Lösung erhitzt. Hierbei scheidet sich zuerst das Phenol ab, erst bei weiterem Erhitzen die Sulfosäure. Das Trichlordimethylanilenamidophenol, $C_6Cl_3H \left\{ \begin{array}{l} OH \\ \vdots \\ NH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} \right.$, ist eine Leukobase, die sich an der Luft und bei Einwirkung anderer Oxydationsmittel leicht in den Farbstoff, aus dem sie entstanden, zurückverwandelt. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt sie bei 138°. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet sie gutkrystallisirte, in Wasser ziemlich schwierig lösliche Salze. Die Sulfosäure krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen; sie bildet ein in kaltem Wasser schwierig lösliches Baryumsalz.

Schotten.

Beitrag zur Kenntniss der Diazophenole von C. Böhmer (*Journ. pr. Chem.* N. F. **24**, 449). Bromwasser fällt aus der Lösung irgend eines Paradiazophenolsalzes einen gelben Niederschlag von *p*-Diazodibromphenol. Dasselbe entsteht auch beim Kochen des salpetersauren Diazophenols mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, und zwar nach folgender Gleichung:



Das *p*-Diazodibromphenol lässt sich aus heissem Wasser und Weingeist umkrystallisiren; mit Säuren bildet es krystallinische Salze; beim Erhitzen auf 137° verpufft es. Am Licht färbt es sich bald dunkel, bei Lichtabschluss ist es dagegen sehr beständig. Während die Paraverbindung in der berechneten Menge entsteht, entweicht bei der Einwirkung von Bromwasser auf salzsaures *o*-Diazophenol Stickstoff. Löst man das harzige Reaktionsprodukt in heisser, rauchender Salzsäure, filtrirt durch Asbest und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich das *o*-Diazodibromphenol krystallinisch aus. Es ist gegen Agentien weniger beständig als die Paraverbindung. Die letztere geht beim Kochen mit Chlorcalciumlösung theilweise in Dibromhydrochinon über, welches durch Eisenchlorid und Salzsäure zu dem bei 76° schmelzenden, sublimirbaren Dibromchinon oxydirt wird. Hat man *p*-Diazodibromphenol in Natriumbisulfidlösung unter Erwärmen aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Natriumsalz der Diazodibromphenolsulfosäure mit 2 Molekülen Wasser aus. Es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Aus wässrigen Lösungen fallen Chlorbaryum und Silbernitrat die ebenfalls gut krystallisirten resp. Baryum- und Silbersalze. Die entsprechenden Verbindungen des *o*-Diazodibromphenols sind weniger gut krystallisirt. Bei der Reduktion des *p*-Diazodibromphenols mit Zinn und Salzsäure bildet sich Salmiak und salzsaures *p*-Amidodibromphenol. Aus der Lösung des letzteren scheidet Natriumcarbonat das Phenol in Nadeln aus, die bei 178° schmelzen. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure geht es in ein Diazodibromphenol über, welches mit dem Ausgangsprodukt nicht identisch ist. Wird das *p*-Diazodibromphenol mit Zinkstaub und Eisessig erwärmt, so reducirt die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung; es gelang aber nicht, das Hydrazin zu isoliren. — Ein durch Kochen von schwefelsaurem Diazophenol mit Bromwasserstoffsäure erhaltenes Oel hält der Verfasser für Phenolbromphenyläther, $C_{12}H_9BrO_2$.

Schotten.

Ueber Dibrom- und Tribrom-*o*-amidophenetol und einige Derivate derselben von R. Möhlau und P. Oehmichen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 476). Brom wirkt auf eine zum Sieden erhitzte Lösung von Orthoamidophenetol unter Bildung des bei 52.5° schmelzenden Dibromorthoamidophenetols, sowohl wenn man 1, als wenn man 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Phenetol rechnet. Bei Anwendung von 3 Aequivalenten Brom entsteht das bei 77° schmelzende Tribrom-*o*-amidophenetol. Das letztere zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure. Es lässt sich annehmen, dass das in der sogenannten Metastellung zur Amidgruppe stehende Bromatom eine grössere Beweglichkeit besitzt, als die übrigen. Das Orthotoluidin bildet nach den Versuchen der Verfasser und denen von Nevile und Winther (*diese Berichte* XIII, 965) überhaupt kein

Tribromderivat; das Brom tritt nur in die Para- und Orthostellung. — Das Di- wie das Tribromamidophenetol liefern, in Alkohol suspendirt mit salpetriger Säure behandelt, gut krystallisirte salpetersaure Dibrom- resp. Tribromdiazophenetole. Diese gehen aber beim Kochen mit Wasser nicht in Derivate des Brenzkatechins über, sondern (analog dem von Wroblewsky [*diese Berichte* VII, 1061 und *Ann. Chem.* 168, 158 u. 190] untersuchten gebromten Diazobenzol und Diazotoluol), in das bei 268° siedende Dibromphenetol und das bei 72.5° schmelzende Tribromphenetol.

Schotten.

Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Brüttemperatur von M. Nencki u. N. Sieber (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 498). Wenn Traubenzucker mit dem zehnfachen Gewicht an Wasser und dem doppelten an Kalihydrat 24 Stunden lang einer Temperatur von 35 — 40° ausgesetzt wird, so geht er fast zur Hälfte in Gährungsmilchsäure über. Daneben entsteht eine in Aether unlösliche, in Alkohol lösliche, nicht näher untersuchte Säure. Der Zucker ist nach der angegebenen Zeit fast vollständig verschwunden. In verdünnteren Lösungen und bei relativ geringerem Alkaligehalt verläuft die Reaktion viel langsamer. Wie Kalihydrat wirkt Natronhydrat, Tetramethylammoniumoxyd und Neurin; unwirksam sind dagegen Ammoniak, kohlen-saure Alkalien, Kreatinin und Guanidin. (Bezüglich der Phosphorescenz (Radziszewsky, *Ann. Chem.* 203, 305) verhält sich nach den Versuchen der Verfasser Guanidin wie die fixen Alkalien. Lophin leuchtet in alkoholischer Guanidinlösung genau wie in alkoholischer Kalilösung.) Milchzucker und Maltose sind widerstandsfähiger gegen Alkalien, liefern aber auch Milchsäure; Rohrzucker, Mannit und Inosit werden nicht verändert; ebensowenig Glycerin, Stearinsäure, Oelsäure, Weinsäure und Milchsäure. Proteinsubstanzen gehen bei tagelanger Digestion mit verdünnten Alkalilösungen in peptonartige Körper über. Bildung von Leucin, Glycocolle oder Tyrosin findet dabei nicht statt. Harnsäure bildet wie schon Strecker gezeigt hat zunächst durch gleichzeitige Hydratation und Oxydation Uroxansäure, bei längerer Digestion deren Spaltungsprodukte: Kohlensäure, Harnstoff und Glyoxal-harnstoff und schliesslich kohlen-saures und oxalsäures Ammoniak. Welche Rolle der atmosphärische Sauerstoff bei den erwähnten Umsetzungen spielt, soll durch besondere Versuche ermittelt werden.

Schotten.

Chemische Studien über das Pflanzenskelett von E. Fremy und Urbain (*Compt. rend.* 93, 926). In der vorliegenden Abhandlung, welche die Fortsetzung der zahlreichen Untersuchungen von Fremy über denselben Gegenstand bildet, werden die Mengenverhältnisse der im Skelett verschiedener Pflanzen enthaltenen, durch Fremy von einander unterschiedenen Stoffe, nämlich der Pectose (und deren Derivate),

der Cellulose, Paracellulose, Metacellulose, der Vasculose und Cutose, mitgetheilt. Die Bestimmungsmethoden ergeben sich aus folgenden Eigenschaften dieser Stoffe: Die Pectose wird durch Alkalicarbonate gelöst und durch Salzsäure als gelatinöser, unlöslicher Niederschlag gefällt. Die Cellulose sammt ihren Isomeren löst sich ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure, aber die drei Verbindungen unterscheiden sich in der Art, dass die Cellulose in ammoniakalischer Kupferoxydlösung sich sofort auflöst, die Paracellulose erst nach der Behandlung mit Säuren sich darin löst, die Metacellulose auch dann in diesem Reagens unlöslich ist, sich aber schnell in Salpetersäure und in unterchlorigsauren Salzen löst. Die Vasculose, der Hauptbestandtheil der Gefäße, welcher die Fasern und Zellen unter einander verbindet, ist auch nach Behandlung mit Säuren unlöslich in ammoniakalischer Kupferoxydlösung, widersteht lange Zeit der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, wird aber durch Oxydationsmittel, wie durch Chlor, Hypochlorite, Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat schnell angegriffen und in harzige, in Alkalien lösliche Stoffe übergeführt; ebenso wird sie von caustischen Alkalien in der Hitze und unter Druck gelöst, worauf die Papierbereitung aus Holz und Stroh beruht. Endlich unterscheidet sich die Cutose, die durchsichtige Membran, welche die an der Luft befindlichen Organe der Pflanzen bekleidet, von der Vasculose, mit der sie sonst alle Eigenschaften theilt, dadurch, dass sie schon bei gewöhnlichem Druck von verdünnten Alkalien gelöst wird. Alle Theile der Pflanze, das Holz, die Blätter, Blüten, Früchte etc. wurden der Untersuchung unterworfen. Gefunden wurden im Holz des Stammes

der Pappel	18	Vasculose,	64	Cellulose und	Paracellulose
der Eiche	28	»	53	»	»
des Buchsbaums . .	34	»	28	»	»
des Ebenholzbaumes .	35	»	20	»	»
des Guajacs	36	»	21	»	»
des Eisenholzbaumes .	40	»	27	»	»

Es nimmt also mit der Härte und Dichte des Holzes der Gehalt an Vasculose zu. Im Parenchym des Hollundermarks wurden gefunden 37 Cellulose, 38 Paracellulose, 25 Vasculose; im Korkholz, in Säuren und Alkalien lösliche Stoffe 5 pCt., Cellulose und Paracellulose 12 pCt., Cutose 43, Vasculose 29 pCt. (die beiden letzteren sind das Suberin von Chevreul). In den Blättern des Epheus wurden gefunden: Wasser und in neutralen Lösungsmitteln lösliche Stoffe 707.7 Theile, Parenchym, aus Cellulose und Pectose bestehend 240 Theile, Fasern und Gefäße, aus Vasculose und Paracellulose bestehend 17.3 Theile, Epidermis, aus Cutose und Paracellulose bestehend 35.0 Theile. In den Blumenblättern der Dahlia wurden gefunden: Wasser und

lösliche Stoffe 961.30 Theile, Parenchym (Cellulose und Pectose) 31.63 Theile, Vasculose 1.20 Theile, Paracellulose 2.27 Theile, Cutose 3.60 Theile. Bei den meisten Früchten, wie z. B. bei Äpfeln und Birnen, besteht das Epicarpium aus drei Membranen, von denen die oberste aus Cutose, die mittlere aus Vasculose, die innere aus Paracellulose gebildet wird; das Endocarp gleicht in seiner Zusammensetzung dem Holz und ist um so härter, je mehr Vasculose es enthält. So wurden gefunden

in den Wallnusschalen .	44	Vasculose,	25	Cellulose u.	Paracellulose
» » Haselnusschalen .	50	»	31	»	»
» » Cocosnusschalen .	58	»	25	»	»
» » Aprikosenkernen .	60	»	26	»	»
» » Bankulnüssen .	62	»	14	»	»

Das Mesocarpium der Früchte besteht hauptsächlich aus Cellulose, oft begleitet von Pectose, die Gefässe des Mesocarps hauptsächlich aus Vasculose, die steinigen Concremente des Mesocarps in den Birnen aus einem Gemenge von Vasculose und Cellulose. Das Perisperm der Samen besteht nach Entfernung des Stärkemehls, des Fettes und der stickstoffhaltigen Substanzen fast ausschliesslich aus Cellulose, die Testa aus einem Gemenge von Cutose, Cellulose und Paracellulose. Im Gewebe der Pilze finden sich beträchtliche Mengen von Metacellulose.

Pinner.

Analytische Chemie.

Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege und die Bildung und Zusammensetzung des sogenannten allotropischen Kupfers von J. B. Mackintosh (*Chem. News.* 44, 279). Wird eine von Säureüberschuss befreite Lösung von salpetersaurem Kupfer mit etwa 5 Tropfen concentrirter Citronensäure oder Weinsäure versetzt und elektrolysiert, so erhält man einen sehr hellfarbigen schönen Niederschlag, welcher jedoch so spröde ist, dass er, von der Elektrode abgelöst, im Achatmörser leicht zu feinstem Pulver zerrieben werden kann; das Gewicht desselben beträgt 1—2 pCt. mehr, als das eines aus entsprechender Menge Sulfat erhaltenen. Ansehen und Sprödigkeit liessen vermuthen, dass derselbe mit dem von Schützenberger (*diese Berichte* XII, 277), durch Elektrolyse von Kupferacetat erhaltenen Niederschlage identisch sei. 1 g eines solchen Präparates enthielt 0.00938 Kohlenstoff, 0.00104 Wasserstoff, 0.9687 Kupfer; Kupferoxydul, welches Schützenberger gefunden haben will, konnte nicht nachgewiesen werden; dagegen sind 0.191—0.221 pCt.

Stickstoff ermittelt worden. Ein nach Schützenberger's Vorschrift aus dem Acetate dargestellter Kupferniederschlag war frei von Stickstoff, enthielt jedoch Wasserstoff und Kohlenstoff und war im Gegensatz zu dem aus Nitrat erhaltenem leicht veränderlich an der Luft. Die Annahme eines allotropischen Zustandes des Kupfers wird nach diesen Beobachtungen vom Verfasser für unbegründet gehalten. Schertel.

Ueber die Anwendung von Faltenfiltern in der quantitativen Analyse und einen selbstthätigen continuirlichen Apparat zum Auswaschen derselben von L. Cohn (*Chem. Zeit.* 1881, No. 50, 951). Die Arbeit ist im Original, welches von einer Zeichnung begleitet ist, einzusehen. Das selbstthätige Auswaschen wird bei dem empfohlenen Apparat durch Destillation der filtrirten Flüssigkeit am Rückflusskühler bewirkt.

Mylius.

Zur Nachweisung der Verfälschung des Orseille-Extractes mit Anilinroth und Violet (*Chem. Zeit.* 1881, No. 50, S. 952) empfiehlt G. Hepp Pikrinsäure zu benutzen, welche die Rosanilinsalze aus Lösungen fällt.

Mylius.

Ein empfindliches Reagenspapier auf gasförmiges Ammoniak erhält G. Kroupa (*Chem. Zeit.* 1881, No. 50, S. 952) indem er Fuchsinlösung durch Schwefelsäure gelb färbt und Papier damit tränkt. Dasselbe ist gelb und röthet sich durch Ammoniak. Übrigens ist es vor der Anwendung nicht zu befeuchten. Nach einiger Zeit der Aufbewahrung wird es brüchig.

Mylius.

Erkennung von Seide, Wolle, Leinen und Baumwolle in Geweben nebst quantitativer Bestimmung dieser sowie der Appretur und des Farbstoffs (*Chem. Zeit.* 1881, No. 51, S. 972 nach Remont, *Journ. Pharm. Chim.*). Von vier Proben des zu untersuchenden Stoffes von je 2 g werden drei mit Salzsäure von 3 pCt., von diesen zwei mit basischem Zinkchlorid (1000 Theile gegossenes Zinkchlorid, 850 Theile Wasser, 40 Theile Zinkoxyd), und von diesen eine mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und gewaschen. Alle vier Proben werden darauf getrocknet und gewogen, um aus den sich ergebenden Differenzen die Mengen der durch Salzsäure aufgelösten Appretur und Farbe, der durch Zinkchlorid entfernten Seide und der in Alkali löslichen Wolle zu erfahren. Der in diesen Reagentien unlösliche Antheil wird als vegetabilische Faser in Rechnung gezogen, nachdem man 5 pCt. als Correctur hinzugezählt hat.

Mylius.

Titrimetrische Bestimmung der Chromsäure in zweifach chromsauren Alkalien von M. Richter (*Chem. Zeit.* 1881, No. 50, 951). Nach der in *diesen Berichten* XIV, 2706 mitgetheilten Methode lassen sich auch saure chromsaure Salze untersuchen, nachdem man ihre Lösung unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator durch

Natronlauge genau neutralisirt hat. Um den Uebergang aus dem Gelb der Lösung des neutralen Chromats in das Gelbroth, welches mit dem Roth des Phenolphthaleins entsteht, genau wahrnehmen zu können, stellt man eine Lösung von neutralem Kaliumchromat von der Concentration der zu untersuchenden zum Vergleich neben das Becherglas in dem die Neutralisation ausgeführt wird. Mylius.

Ueber die Titrirung des Oenolins und Oenotannins im Wein von F. Jean (*Compt. rend.* 93, 966). Verf. giebt an, dass der Farbstoff des Weins wie Gerbsäure Jodlösung entfärbte und zwar in dem Maasse, dass 100 Tannin 61.7 Farbstoff (Oenin) entsprechen. Darauf gründet er eine Methode zur Titrirung des Farbstoffs im Rothwein, indem er zunächst die Menge Jod bestimmt, welche der Wein zu entfärben im Stande ist, dann eine zweite Weinprobe mit Aether auszieht, die gelöste Menge Gerbstoff (Oenotannin) mit Jodlösung titirt und von der Gesammtmenge des verbrauchten Jods abzieht. Künstlich mit Campeche, Cochenille u. s. w. gefärbte Weine, welche ebenfalls auf Jodlösung wirken, soll man nach Verf. mit etwas Tannin (auf 10 ccm 0.1 g) versetzen, wodurch die Farbe des Weins merklich heller wird. Pinner.

Ueber die quantitative Bestimmung von freien Säuren in pflanzlichen und thierischen Fetten von F. Stohmann (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 506). Die Methode Burstyn's (*Zeitschr. anal. Chem.* 11, 283), nach welcher die Fettsäuren dem Oel durch Schütteln mit Alkohol entzogen werden, ist unbrauchbar, da auch nach oftmaligem Ausschütteln eine nicht unbeträchtliche Menge Säure im Fett zurückbleibt. Ein säurearmes Oel vermag sogar einem säurehaltigen Alkohol über die Hälfte der Fettsäure zu entziehen. Die Titrirung einer ätherischen Fettlösung mit alkoholischer Natronlösung nach Franz Hofmann (*Festschrift*, Leipzig 1874) giebt dagegen genaue Resultate. Nach Verfasser ersetzt man aber zweckmässig die leicht veränderliche alkoholische Alkalilösung durch Barytwasser, welches man im Verein mit starkem Alkohol auf das Oel wirken lässt. Schotten.

Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, speciell von Stickstoff bei dessen directer Bestimmung von R. Schmitt (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 444). Es muss auf die dem Original beigegebene Zeichnung verwiesen werden. Schotten.