

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Bemerkungen über die Zersetzung der Metallformiate bei Gegenwart von Wasser von Berthelot (*Compt. rend.* **93**, 1051). Verfasser commentirt die interessanten Versuche von Riban (vgl. die betr. Referate) vom Standpunkt der Thermochemie. Seine Betrachtungen ergeben, dass alle die von Riban studirten Zersetzungen der Ameisensäure und ihrer Salze unter Wärmeentwicklung (exothermisch) vor sich gehen.

Horstmann.

Ueber die Verbrennungstemperatur und die Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes von Mallard und Le Chatelier (*Compt. rend.* **93**, 1076). Weitere sehr kühne Schlussfolgerungen aus den schon erwähnten Beobachtungen derselben Verfasser (vgl. *das Ref. in dem vorangehenden Heft dieser Berichte*). Bei dem Wasserdampf sei bis zu der Verbrennungstemperatur des Wasserstoffknallgases in geschlossenem Raume, die zu 3480° geschätzt wird, keine erhebliche Dissociation wahrzunehmen. Auch die Kohlensäure zeige bis gegen 2000° keine Spuren der Zersetzung, bei der Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydknallgases, die gleich 3200° angenommen wird, seien etwa 30 pCt. Kohlensäure dissociirt.

Horstmann.

Calorimetrische Studien: I. Ueber die Wechselwirkung neutraler Salze von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. **25**, 1). Verfasser untersucht die Lösungswärme von Gemischen fester Salze vor und nach dem Zusammenschmelzen, in der Absicht, über die Wechselwirkung der Salze im geschmolzenen Zustande Aufschluss zu erhalten. Das Schmelzen ändert die Lösungswärme der einzelnen untersuchten Salze nicht. Wenn also durch das Zusammenschmelzen zweier Salze eine Aenderung der Lösungswärme bewirkt wird, so muss dieselbe von einer Wechselwirkung der geschmolzenen Salze bedingt sein. Die Versuche ergaben aber eine solche Aenderung mehrfach auch bei Salzgemischen, in welchen eine chemische Um-

setzung nicht möglich ist, z. B. bei Gemischen von Kalium- und Natriumcarbonat oder von Natriumcarbonat und Sulfat. Bei den genannten Mischungen ist die Aenderung der Lösungswärme dauernd und wird vermuthlich durch Bildung von Doppelsalzen zu erklären sein. Bei anderen Mischungen beobachtet man eine solche Aenderung nur vorübergehend; sie verschwindet nach kürzerer oder längerer Zeit wieder, z. B. bei Chlornatrium und Natriumsulfat. Bei noch anderen Mischungen ist keine Aenderung zu bemerken, z. B. bei Chlornatrium und Chlorkalium. Zur Untersuchung der chemischen Wechselwirkung eignen sich nur solche Salzgemische, bei welchen andere Ursachen die Lösungswärme nicht verändern. Dies ist der Fall, wie Verfasser aus seinen Versuchen schliesst, wenn eines der Salze ein Chlorid ist. Ausserdem sind noch solche Combinationen zu verwerthen, die ein unlösliches Salz, dessen Lösungswärme constant gleich Null zu setzen ist, bilden.

Von den Versuchen über Wechselzersetzung sei folgender als Beispiel angeführt: 1.835 g einer Mischung aus äquivalenten Mengen Baryumsulfat und Kaliumcarbonat löste sich vor dem Schmelzen unter Entwicklung von +6.26 Cal.; nach dem Schmelzen betrug die Lösungswärme -5.21 Cal. (gleich nach dem Schmelzen etwas weniger, aber nach 7 Monaten ebensoviel als nach 7 Tagen). Dieselbe Menge der entsprechenden Mischung aus Baryumcarbonat und Kaliumsulfat gab als Lösungswärme vor dem Schmelzen -6.46 Cal. und nach dem Schmelzen -5.46 Cal. Die letztere Zahl differirt von der Lösungswärme des ersten Gemisches nach dem Schmelzen nicht viel mehr als die Beobachtungsfehler betragen können. Daraus folgt, dass sich durch die Umsetzung im geschmolzenen Zustande aus den entgegengesetzten Anfangszuständen nahezu derselbe Endzustand herstellt hat. Es muss sich im ersten Falle ein grosser Theil des Baryumsulfates in Carbonat, im zweiten Falle ein kleinerer Theil des Baryumcarbonats in Sulfat umgewandelt haben, da sich die Lösungswärme der Schmelze (-5.22 resp. 5.46 Cal.) bedeutend mehr der Lösungswärme des Gemisches aus Baryumcarbonat und Kaliumsulfat (-6.46 Cal.) als derjenigen des Gemisches aus Baryumsulfat und Kaliumcarbonat (+6.26 Cal.) nähert. Man kann aus den angegebenen Zahlen den Betrag der Umsetzung berechnen. Die vollständige Umsetzung des Baryumsulfats in Carbonat würde die Lösungswärme von +6.26 Cal. auf -6.46 Cal., also um 12.72 Cal. herabgesetzt haben. Durch das Schmelzen erniedrigt sich die Lösungswärme von +6.26 auf -5.21, d. h. um 11.47 Cal. Die Umsetzung erstreckt sich demnach über $11.47/12.72$, d. h. über 90.2 pCt. der ganzen Masse. — Dass bei dem Zusammenschmelzen von Baryumsulfat mit Kaliumcarbonat eine Umsetzung vor sich geht, wie diese Versuche sie anzeigen, ist bekannt. Durch Auslaugen der Schmelzen und Titriren der Lösung

konnte der Betrag derselben auch analytisch festgestellt werden und das Resultat stimmte befriedigend mit dem obigen überein. — In der durch das Beispiel verdeutlichten Weise wurde noch untersucht die Einwirkung von Natriumcarbonat, Chlornatrium und Chlorkalium auf Baryumsulfat, und die Wechselwirkung der Chloride, Sulfate und Carbonate von Kalium und Natrium. Die Versuche sollen im ganzen nur orientirende sein. Als allgemeineres Resultat führt Verfasser an, dass sich stets diejenigen Salze in grösserer Menge bilden, welche die grössere Bildungswärme haben. Dies ist im Einklang mit einer vielbestätigten Erfahrung. »Es widerspricht aber durchaus der sehr verfehlten Form, die Berthelot in seinem dritten Princip« (der grössten Arbeit) »dieser Erfahrung gegeben hat. Diesem Princip zufolge sollte sich die Verbindung mit grösserer Bildungswärme ausschliesslich bilden, und chemisches Gleichgewicht könnte sich nur in Ausnahmefällen herstellen, wo die reagirenden Stoffe theilweise dissociirt sind. Das heisst aber nichts anders als den ganzen Fortschritt über die starre Bergmann'sche Affinitätslehre, den wir Berthelot's genialem Landmanne, C. L. Berthollet, verdanken, annulliren.«

Horstmann.

Ueber die Einwirkung von Oxyden auf Salze. IV. Kaliumchlorat und Eisenoxyd von Edm. J. Mills und G. Donald (*Chem. societ.* 1882, 18—24). (Vergl. diese Berichte XIV, 283.) Bei Untersuchung der Wirkung, welche Eisenoxyd auf die Zersetzung des chloresauren Kalis bei 195° ausübt, fand sich, dass mit der Menge des Eisenoxyds die Menge des entwickelten Sauerstoffs in der Zeiteinheit anfänglich sehr schnell, bei grösserem Zusatz langsam wächst. Bei kleinen Mengen Eisenoxyd werden auf 3 Fe₂O₃ O₁₀ entwickelt. Ueberhaupt lässt sich die chemische Wirkung des Eisenoxyds auf das Kaliumchlorat nach den ausgeführten Versuchen berechnen nach der Formel $E = \frac{\alpha xy}{xr + yr}$, in welcher E die chemische Wirkung des angetriebenen Sauerstoffs, x und y die Mengen des angewendeten Oxydes und Kaliumchlorats, xr und yr die Rückstände nach erfolgter Erhitzung und α ein »Factor der chemischen Wirkung« ist, welcher von den Bedingungen abhängt unter denen die Zersetzung stattfindet. Aehnlich wurde das Verhalten von Mangansuperoxyd dem Kaliumchlorat gegenüber gefunden; nur bei Anwendung sehr kleiner Mengen des ersteren fanden Unregelmässigkeiten im Betrage des entwickelten Sauerstoffs statt (E. J. Mills und F. Stevenson, S. 23). Nach den erhaltenen Resultaten, welche zeigen, dass sich die Wirkungen der Oxyde auf Salze überhaupt in Zahlen ausdrücken lassen, hält Herr Mills es für ungerechtfertigt, die Wirkung der Oxyde auf das Kaliumchlorat als eine »katalytische« zu bezeichnen.

Mylius.

Ueber die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten von W. Alexejew (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 560). Nachdem Verfasser sich überzeugt hatte, dass der Druck nur einen sehr geringen Einfluss auf die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ausübt, setzte er seine Versuche bei verschiedener Temperatur fort. Es erwies sich, dass Isobutylalkohol bei 116—123° mit Wasser mischbar wird; Kresol aus dem Steinkohlentheer bei 118—119°; Anilin bei 114°.

Jawein.

Anorganische Chemie.

Einige neue Verbindungen des Platins von F. W. Clarke und Mary E. Owens (*Amer. Chem. Journ.* 3, 350). Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Platinchlorid und cyansaurem Kali entsteht ein blassgelber, in Wasser löslicher Niederschlag, der beim Erhitzen theilweise Zersetzung erfährt unter Ausscheidung metallischen Platins. Nach der Analyse — ohne Stickstoffbestimmung — kommt ihm die Formel zu $K_2PtCl_5(CNO) \cdot H_2O$. Andere nicht näher untersuchte Körper entstehen bei Einwirkung von cyansaurem Kali auf das Magnus'sche Salz. — Chlorstrychninplatinkalium gab mit Schwefelcyankalium nach kurzem Sieden eine blutrothe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein glänzend rother, krystallinischer Niederschlag: $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)H_2PtCy_6S_6$, sich abschied.

Schertel.

Ueber einige Salze von Chrom und Quecksilber von F. W. Clarke und David Stern (*Amer. Chem. Journ.* 3, 351). Die Verfasser untersuchten das von Darby beschriebene Doppelsalz. $(NH_4)_2 \cdot Cr_2O_7 \cdot HgCl_2 \cdot H_2O$. Das von Richmond und Abel bei der Darstellung desselben aus der Mutterlauge erhaltene Salz, $3(NH_4)_2 \cdot Cr_2O_7 \cdot HgCl_2$, konnte nicht gefunden werden. Versetzt man die kalte Lösung mit kaustischem Alkali, so erhält man das basische Salz Geuther's: $7HgO \cdot 2CrO_3$; Boraxlösung fällt das basische Salz: $4HgO \cdot CrO_3$ (von Millon beschrieben), phosphorsaures Natron eine Verbindung, welcher vielleicht die Formel $6HgO \cdot CrO_3$ zukommt.

Schertel.

Untersuchungen über die zusammengesetzten anorganischen Säuren von Wolcott Gibbs (*Amer. Chem. Journ.* 3, 317). Phosphormolybdänsäure Salze entstehen immer, wenn Phosphorsäure oder lösliche Phosphate mit molybdänsauren Salzen gelöst, oder unlösliche Salze beider Säuren mit verdünnter Säure behandelt werden. Durch vorsichtiges Erhitzen können dieselben wasserfrei erhalten werden; doch wird selbst aus Salzen mit fixen Alkalien öfters Molybdänsäure

verflüchtigt. Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung eines phosphormolybdänsauren Salzes geleitet lässt Schwefelmolybdän entstehen; phosphorwolframsaure Salze werden unter diesen Umständen nicht zersetzt. — Die nach Debray (*Bull. soc. chim.* 2, 402) durch Kochen des phosphormolybdänsauren Ammoniaks mit Königswasser dargestellte Phosphormolybdänsäure bildet grosse, glänzende, gelbe, oktaëdrische Krystalle, für welche der Verfasser die Formel $24 \text{ Mo O}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 6 \text{ H}_2 \text{ O} + 55 \text{ aq}$ aufstellt, entsprechend den von Finkener (*diese Berichte* XI, 1638) erhaltenen Resultaten, während Debray 20 Mo O_3 auf $1 \text{ P}_2 \text{ O}_5$ annimmt. Entgegen der Behauptung Finkener's, dass die verschiedenen mehr oder weniger sauren Salze von Phosphormolybdänsäure mit Kalium oder Ammonium stets 24 Mo O_3 auf $1 \text{ P}_2 \text{ O}_5$ aufweisen, erhielt der Verfasser bei verschiedenen Darstellungen Salze mit 20, 22, 24 At. Mo O_3 auf $1 \text{ P}_2 \text{ O}_5$; die Bedingungen, unter welchen jede dieser Säuren entsteht, konnten nicht ermittelt werden. Es werden beschrieben: Säure mit 24 Mo O_3 , Ammoniaksalz: $48 \text{ Mo O}_3 \cdot 2 \text{ P}_2 \text{ O}_5 \cdot 5 (\text{NH}_4)_2 \text{ O} \cdot 17 \text{ H}_2 \text{ O} = 24 \text{ Mo O}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 3 (\text{NH}_4)_2 \text{ O} + 24 \text{ Mo O}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 2 (\text{NH}_4)_2 \text{ O} \cdot \text{H}_2 \text{ O} + 16 \text{ aq}$; Kalisalz: $24 \text{ Mo O}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 2 \text{ K}_2 \text{ O} \cdot \text{H}_2 \text{ O} + 3 \text{ aq}$. — Säure mit 22 Mo O_3 (siehe Rammelsberg, *diese Berichte* X, 1776), Ammoniaksalz: $22 \text{ Mo O}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 3 (\text{NH}_4)_2 \text{ O} + 9 \text{ aq}$, dem oben angeführten Ammoniaksalze ganz ähnlich; Kalisalz: $44 \text{ Mo O}_3 \cdot 2 \text{ P}_2 \text{ O}_5 \cdot 5 \text{ K}_2 \text{ O} \cdot \text{H}_2 \text{ O} + 21 \text{ aq} = 22 \text{ Mo O}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 3 \text{ K}_2 \text{ O} + 22 \text{ Mo O}_3 \cdot 2 \text{ K}_2 \text{ O} \cdot \text{H}_2 \text{ O} + 21 \text{ aq}$. — Säure mit 20 Mo O_3 , Ammoniaksalz: $60 \text{ Mo O}_3 \cdot 3 \text{ P}_2 \text{ O}_5 \cdot 8 (\text{NH}_4)_2 \text{ O} \cdot \text{H}_2 \text{ O} + 11 \text{ aq}$. — Säure mit 18 Mo O_3 , von welcher Finkener ein Natronsalz beschreibt, wurde vom Verfasser nicht aufgefunden; dagegen ein Ammoniaksalz mit 16 Mo O_3 , welches einen weissen krystallinischen Niederschlag bildet, in heissem Wasser unter Zersetzung löslich ist und die Formel $16 \text{ Mo O}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 3 (\text{NH}_4)_2 \text{ O} + 14 \text{ aq}$ besitzt. — Von der Säure mit 24 Mo O_3 wurde auch das Krokeokobaltsalz, $24 \text{ Mo O}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot [\text{Co}_2 (\text{NH}_4)_8 (\text{N O}_2)_4 \text{ O}] \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O} + 21 \text{ aq}$, dargestellt, indem die saure Lösung von molybdänsaurem Ammon und phosphorsaurem Natron mit Krokeokobaltchlorid versetzt wurde. Es entsteht ein schön gelber, krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser zu einer orangefarbenen, stark sauren Flüssigkeit. — Zur Analyse der beschriebenen Säuren wurden dieselben aus kochender saurer Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul unter Zusatz von Quecksilberoxyd gefällt. Wegen Flüchtigkeit der Molybdänsäure wurde das Filter mit den Quecksilbersalzen im Platintiegel vorsichtig bis zur Verbrennung des Papiers erhitzt, zu dem Salzurückstande eine genau gewogene Menge fein gepulvertes, normales, wolframsaures Natron gegeben, mittels gewogenen Platindrahts sorgfältig gemischt und zuerst in einer kleinen Eisenschale, dann über direkter Flamme bis zum klaren Fliessen erhitzt.

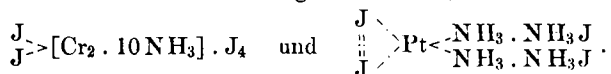
Ueber die Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Bleinitratlösungen von N. v. Lorenz (*Monatsh. für Chem.* 2, 810 bis 841). Verfasser hat die von verschiedenen Chemikern studirte Reaktion zwischen Blei und Bleinitrat von Neuem einer eingehenden Untersuchung unterworfen und nicht weniger als 14 Salze, welche hierbei je nach den Versuchsbedingungen entstehen sollen, beschrieben. Erwärmt man eine Lösung von Bleinitrat in 20 Theilen Wasser mit 1 Atom Blei auf 60 — 70° 40 Minuten lang, so scheidet sich aus der heiss filtrirten Lösung basisches Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH}$, in farblosen Blättchen ab. Dauert die Digestion etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde, so scheiden sich beim Erkalten gelblich weisse Nadeln derselben Zusammensetzung aus. Bei $2\frac{1}{2}$ stündiger Digestion erhält man das Salz $2\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} + \text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ in hellgelben, schief rhombischen Tafeln, endlich nach sechsständiger Digestion, wo alles Blei gelöst ist, das Salz $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} + \text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH} + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ in citronengelben, sechsseitigen Tafeln. Wird dagegen wenig mehr als 1 Atom Blei auf 1 Mol. Bleinitrat angewendet, so soll das Salz $6\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} + 7\text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$ entstehen. Wendet man auf jedes Molekül $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 bis $1\frac{1}{4}$ Atome Blei an, so erhält man je nach der Menge des Bleis die vier verschiedenen Salze $3\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} + 5\text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, oder $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} + 2\text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} + 3\text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} + 4\text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH}$, von denen nach Ansicht des Verfassers die beiden mittleren möglicher Weise Gemenge sind; bei Anwendung von $1\frac{1}{2}$ Atomen Blei das Salz $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} + 5\text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH}$, von $1\frac{3}{4}$ At. Pb das Salz $4\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} + 6\text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH} + 5\text{PbO} + \text{Pb}(\text{OH})_2$, von 2 At. Pb das Salz $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH} + 2\text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH} + 2\text{PbO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und bei grösserer Verdünnung das Salz $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{PbO}$, endlich bei Anwendung von mehr als 2 At. Blei das Salz $\text{Pb}(\text{NO}_2)\text{OH} + \text{PbO}$. Pinner.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen von S. M. Jörgensen (*Journ. pr. Chem.* [2] 25, 83; siehe *diese Berichte* XII, 1727 und 2019; O. Christensen, *diese Berichte* XIV, 251, 253, 2220). II. Brompurpureochromsalze. Das Brompurpureochrombromid wird aus dem Roseochromhydrat erhalten durch schwaches Uebersättigen mit Bromwasserstoffsäure und freiwilliges Verdunsten auf kleines Volum, Uebersättigen der concentrirten Flüssigkeit mit gleichem Volum concentrirter Bromwasserstoffsäure und heftigem Aufkochen, wobei das feste Purpureosalz als violettrothes Krystallpulver sich abscheidet. Dasselbe wird mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und schliesslich mit Weingeist reingewaschen. — Auch geht das Roseochrombromid, wenn es bei 100° getrocknet wird, unter Verlust des Krystallwassers in die berechnete Menge Brombromid über. Die von Christensen (*diese Berichte* XIV, 253) angegebene Darstellung von Chlorpurpureochromsalzen liefert Verbindungen, welche vier ver-

schiedenen, neuen Reihen angehören und alle beim Erwärmen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in Bromopurpureosalze übergehen. Bromopurpureochrombromid ist ein violettrothes, wasserfreies Krystallpulver (Oktaëder), dem Chlorochloride sehr ähnlich, doch schwerer löslich, aber leichter zersetzbar. Die schwach angesäuerten Lösungen gehen leicht in Roseosalze über; gleiche Verwandlung tritt ein beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniak. — Gegen die charakteristischen Fällungsmittel verhält sich das Bromobromid (besser wählt man das leichter lösliche Bromochlorid) wie das Chloropurpureochromchlorid (*diese Berichte* XII; 2019); die Niederschläge sind nach Farbe und Form übereinstimmend. Mit Silberoxyd und Wasser liefert es, abweichend von dem Chlorochloride, sofort Roseohydrat; ebenso mit Silbercarbonat. Durch Schütteln mit Chlorsilber und Wasser geht es in Bromopurpureochlorid über. — Bromopurpureochromplatinbromid, $\text{Br}_2 [\text{Cr}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot 2 \text{PtBr}_6$. — Bromopurpureochromchlorid, $\text{Br}_2 [\text{Br}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_4$, durch Lösen des Bromides auf dem Filter in kaltem, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser und Einträufeln in kalte, überschüssige, halbverdünnte Salzsäure erhalten; violettrother Niederschlag mikroskopischer Oktaëder, leichter löslich in Wasser und daher reaktionsfähiger als das Bromid. — Ausser durch die völlige Analogie mit dem Chlorochloride in der Darstellung und dem Verhalten gegen Fällungsmittel erweist sich das Bromochlorid noch dadurch als Purpureosalz, dass es mit nicht hinreichender Menge Silbernitrat bromfreies Chlorsilber, nach Fällung mit Ueberschuss von Silbernitrat aber eine opalisirende Lösung giebt, welche mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gekocht, einen Niederschlag von chlorfreiem Bromsilber liefert. — Bromopurpureochromnitrat, $\text{Br}_2 [\text{Cr}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot 4 \text{NO}_3$, durch Einträufeln des kalt gelösten Bromobromides in 1 Volum verdünnter Salpetersäure als schön violettrother Niederschlag mikroskopischer Oktaëder erhalten; leichter als das Bromid, schwerer als das Chlorid löslich; mit Silbernitrat eine opalisirende Lösung liefernd, welche erst durch Kochen Bromsilber absetzt. — Bromopurpureochromchromat, $\text{Br}_2 \cdot [\text{Cr}_2 \cdot 10 \text{NH}_3] 2 \text{CrO}_4$; ziegelbrauner, körniger Niederschlag, beim Erhitzen Feuererscheinung zeigend.

III. Ueber Jodopurpureochromsalze. Wird Roseochromjodid stark und anhaltend mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gekocht, so entsteht ein violettes, in der Säure unlösliches Krystallpulver des Jodojodides; am sichersten jedoch entsteht dieses durch Erhitzen des reinen Roseochromjodids auf 110^0 . Zur Darstellung der übrigen Jodopurpureochromsalze verwandelt man das Jodid in das leichter lösliche Jodochlorid durch Anreiben mit halbverdünnter Salzsäure, Filtriren, Waschen mit Salzsäure und Weingeist. Die Lösung des Jodochlorides in kaltem Wasser muss bei künstlichem Lichte erfolgen

und geschieht die Gewinnung der übrigen Jodosalze nach der beschriebenen Fällungsmethode. Jödopurpureochromjodid, $J_2 \cdot [Cr_2 \cdot 10NH_3] \cdot J_4$, blauviolett, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver. — Jödopurpureochromchlorid, $J_2 \cdot [Cr_2 \cdot 10NH_3] \cdot Cl_4$, dem vorigen ähnlich, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, mit violettrother bis carmoisinrother Farbe; bei kurzem Stehen der Lösung in Roseosalz übergehend. — Das Nitrat ist ein schön violettrothes Krystallpulver. — Jödopurpureochromplatinchlorid, $J_2 \cdot [Cr_2 \cdot 10NH_3] \cdot 2PtCl_6$, ist nur aus der ganz reinen und ganz frisch bereiteten Jodochloridlösung zu erhalten und muss sofort filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. — Mit den übrigen, bei dem Chloropurpureochromchlorid erwähnten Fällungsmitteln giebt das Jodochlorid ähnliche Niederschläge. — Verfasser weist darauf hin, dass in der Kobaltreihe die Darstellung von Jödopurpureosalzen ebenso wenig gelungen sei wie die von Co_2J_6 . Die Jödopurpureosalze des Chroms zeigen den Charakter von Perjodiden nicht, welchen der Verfasser (*Journ. pr. Chem.* [2] 15, 424) an den Jödoplatindiammoniumsalzen von Cleve nachgewiesen hat. Es müssen daher die intraradicalen Jodatome in verschiedener Weise gebunden sein, wie:



Schertel.

Organische Chemie.

Geschwindigkeit der Verseifung von Essigäther von R. B. Warder (*Amer. chem. journ.* 3, 340—350). Ist eine etwas ausführlichere Besprechung des bereits in *diesen Berichten* (XIV, 1361—1365) Mitgetheilten.

Gabriel.

Ueber einige Derivate der Pyroschleimsäure von G. L. Ciamician und M. Dennstedt (*Gazz. chim.* 1881, 332—336, s. *diese Berichte* XIV, 1475).

Ueber ein neues (drittes) Homologes des Pyrrols im Dippel'schen Oel von denselben (*Gazz. chim.* 1881, 336—341 s. *diese Berichte* XIV, 1338).

Ueber das Dyallyläthylcarbinol von A. Smirensky (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 59—61, s. *diese Berichte* XIV, 2688).

Ueber das Produkt der Reduktion von Succinylchlorid und über normale γ -Oxybuttersäure von Al. Saytzeff (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 61—72, s. *diese Berichte* XIV, 2687).

Ueber Citrakonsäure- und Mesakonsäureäther und über Maleinsäure und Fumarsäure von W. H. Perkin (*Chem. societ.* 1881, I, 554, s. *diese Berichte* XIV, 2540).

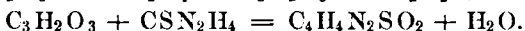
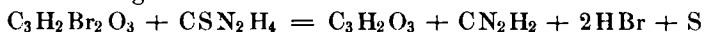
Derivate und Zersetzungsprodukte der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure von A. Klinkhardt (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 41). Die Dehydroschleimsäure wurde durch Erhitzen von Schleimsäure mit einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° dargestellt. Nach dem Auskochen mit Wasser, wobei mit den Dämpfen wenig Diphenylenoxyd entwich, wurde die Säure durch successives Ueberführen in das Ammoniak- und Barytsalz und Wiederabscheiden durch Salzsäure gereinigt. Eine, von anderen Säuren freie, Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine Gallerte. Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid geht die Dehydroschleimsäure in ihr, bei 80° schmelzendes und bei wenig höherer Temperatur in Nadeln sublimirendes Chlorid über, $C_4H_2O(COCl)_2$. Letzteres wird in ätherischer Lösung durch trockenes Ammoniakgas in das Amid verwandelt. Das Dehydroschleimsäureamid krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt noch nicht bei 240°. Durch Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak entsteht nicht das Amid, sondern nur der Aethylester der Dehydroschleimsäure. Bromwasser, zu einer heissen, wässrigen Lösung der Säure gesetzt, so lange bis keine Entfärbung mehr stattfindet, bildet Fumarsäure unter Abspaltung von Kohlensäure. Durch gelindes Erwärmen der Dehydroschleimsäure mit 10 Theilen Salpetersäurehydrat und 1 Theil Schwefelsäure entsteht die aus heissem Wasser in hellgelben, rechteckigen Tafeln krystallisirende, bis 183° schmelzende, Nitropyroschleimsäure, $C_4 \cdot NO_2 \cdot H_2 \cdot CO_2H$. Der Aethylester, durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung dargestellt, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 101°; er zerfällt mit heissem Wasser in die Nitrosäure und Alkohol. Bei der Behandlung der Nitropyroschleimsäure mit Zinn und Salzsäure, sowohl in wässriger, als in ätherischer Lösung, zerfällt sie unter Bildung von Bernsteinsäure, Kohlensäure und Ammoniak.

Schotten.

Ueber zwei neue Derivate des Sulfoharnstoffs von M. Nencki und N. Sieber (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 72). Erhitzt man gleiche Theile Sulfoharnstoff und Acetessigäther allmählich bis auf 150°, so bildet sich unter Entwicklung von Alkohol und schwefelhaltigen Aethylverbindungen ein in kaltem Wasser, Alkohol und Aether kaum löslicher, aus heissem Wasser umzukrystallisirender Körper, von der Formel $C_5H_6N_2SO$. Er ist in Alkalien leicht löslich und wird durch Säuren wieder gefällt. Durch Metalloxyde, Jod etc. wird er nicht entschwefelt; bei 300° ist er noch nicht geschmolzen. Da zwei Wasser-

stoffatome beim Zusammenbringen mit Silbernitrat durch Silber ersetzt werden, kommt ihm wohl die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$

zu, d. h. er ist der Sulfoharnstoff der Methylacetylen-carbonsäure. Werden concentrirte wässrige Lösungen von 1 Aequivalent Bibrombrenztraubensäure und 2 Aequivalenten Sulfoharnstoff auf dem Wasserbade erwärmt, so findet lebhaftere Einwirkung statt; es scheidet sich Schwefel aus und aus der warm filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das bromwasserstoffsäure Salz der Sulfuvinursäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2 \cdot \text{HBr}$. Die durch genaue Neutralisation mit Alkali ab-geschiedene freie Sulfuvinursäure krystallisirt aus heissem Wasser in schiefen rhombischen Tafeln oder Nadeln mit 2 Molekülen aq. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer; in Alkohol und Aether löst sich die Säure nur wenig. Sie bildet sowohl mit Säuren, als mit Metall-oxyden krystallisirende Salze. Aus alkalischen Kupferoxydlösungen scheidet sie schon in der Kälte Kupferoxydul ab. Den Entschwefelungsagentien gegenüber ist sie sehr beständig. Die Bildung der Säure erfolgt wohl in zwei Phasen:



Die Säure $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$ konnte zwar weder als Zwischenprodukt, noch durch Zerlegung der Sulfuvinursäure durch Alkali isolirt werden. Wendet man aber statt der Bibromtraubensäure die Bibrombernstein-säure an, so bleibt die Reaction in der ersten Phase stehen; es bildet sich Fumarsäure neben Cyanamid, Bromwasserstoff und Schwefel. Ob in der Sulfuvinursäure das Säureradikal $\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}$ durch den Schwefel oder den Stickstoff an den Harnstoffrest gebunden ist, lässt sich jetzt noch nicht entscheiden; ebenso wenig, ob man die CH -Gruppe als ungesättigt anzusehen hat oder als an den Schwefel ge-bunden, welcher in diesem Falle vierwerthig angenommen werden müsste.

Schotten.

Ueber das Verhalten von Chloral zu Zinkmethyl von B. Rizza (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 560). Beim Einwirken von 2 Molekülen Chloral auf 5 Moleküle Zinkmethyl bildet sich Dimethylisopropylcarbinol $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{HO}$ und nicht der Pinakolinalkohol, $\text{C}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)\text{CH} \cdot \text{HO}$, der eigentlich der Theorie nach zu erwarten wäre.

Jawein.

Ueber das Verhalten des Acetons zu Acetylchlorid von F. Beilstein und E. Wiegand (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 560). Beim Kochen von Aceton mit Acetylchlorid bildet sich Mesitylchlorid.

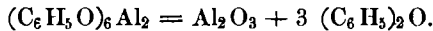
Jawein.

Ueber Dimethylmalonsäure und Dimethylbarbitursäure von L. T. Thorne (*Chem. societ.* 1881, I, 543). Der aus Malonsäureester,

Jodmethyl und Natrium dargestellte, bei 194.5° siedende Dimethylmalonsäureester liefert beim Verseifen mit Alkali Dimethylmalonsäure, welche bei der Behandlung mit Harnstoff und Phosphoroxychlorid (vergl. Grimaux, *diese Berichte* XII, 378) in Dimethylbarbitursäure übergeht. Conrad und Guthzeit (*diese Berichte* XIV, 1643) stellten die letztere aus der Silberverbindung der Barbitursäure her und aus der Dimethylbarbitursäure durch Verseifen mit Alkali die Dimethylmalonsäure. Aus der Identität dieser Verbindungen geht hervor, dass in der Barbitursäure zuerst die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Metalle ersetzt werden, in einer weiteren Reaktion erst die an die Stickstoffatome gebundenen.

Schotten.

Ueber die Zersetzung der Aluminiumalkoholate durch die Hitze von J. H. Gladstone und A. Tribe (*Chem. societ.* 1882, I, 5). Während die Aluminiumalkoholate der Fettreihe in der Hitze ziemlich glatt in Aluminiumoxyd, Olefine und Alkohole zerfallen, und sich nur Spuren von Aether bilden (*diese Berichte* XIII, 1868) entstehen bei der Destillation der entsprechenden Verbindungen des Phenyls, seiner Homologen und des β -Naphtyls neben Phenolen und Ketonen stets Aether nach dem Schema



Das Aluminiumphenylat zerfällt zur Hälfte nach dieser Gleichung, zu einem Viertel in Phenol und den hypothetischen Kohlenwasserstoff C_6H_4 ; in geringer Menge bildet sich ein bei etwa 280° siedendes, bei 97° schmelzendes Keton von der Formel $C_{13}H_{10}O$. Aus dem Paracresylat entsteht das homologe Keton, $C_{15}H_{14}O$, in verhältnismässig grosser Menge. Es krystallisirt beim Erkalten einer heissen alkoholischen Lösung in farblosen Blättchen die bei 168° schmelzen. Daneben entsteht Paracresyläther (Schmp. 50°) und Paracresol. Das Thymolat zerfällt in Propylen, ein dem eben beschriebenen isomeres Keton (Schmp. 200°), den bei 284—288° siedenden Metacresyläther und Metacresol. Das Hauptzersetzungsprodukt des β -Naphtylats ist der oberhalb 300° siedende, bei 104° schmelzende β -Naphtyläther; in geringer Menge bilden sich oberhalb 360° siedende Kohlenwasserstoffe, Naphtalin und Naphtol. Unter den Zersetzungsprodukten des α -Naphtylats konnte der α -Naphtyläther nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, sondern nur ein Körper, der die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Smith's $\beta\beta$ -Dinaphtyl besass.

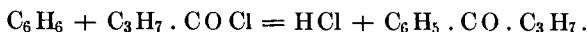
Schotten.

Pyroxanthin von Henry B. Hill (*Amer. chem. Journ.* 3, 332 bis 339). Die Arbeit ist bereits in *diesen Berichten* (XI, 456) mitgeteilt. Nachzutragen sind die folgenden, krystallographischen Bestimmungen: Pyroxanthin, $C_{13}H_{12}O_3$, krystallisirt im monoklinen System; Flächen: $00\bar{1}$, $\bar{1}01$, $10\bar{1}$, 110 ; Axen: $a : b : c = 2.748 : 1 : 1.413$;

Winkel: $ac = 87^{\circ} 56'$. Dibrompyroxanthintetrabromid, $C_{15}B_{10}Br_2O_3, Br_4$, bildet trikline Krystalle; Flächen: 001, 011, 011, 110, $\bar{1}10$, $\bar{1}01$; Winkel: $bc = 74^{\circ} 43'$; $ac = 83^{\circ} 40'$, $ab = 96^{\circ} 46'$. Axen: $a : b : c = 0.733 : 1 : 2.370$.
Gabriel.

Ueber normale α -Amidobaldriansäure von V. Juslin (*Bull. soc. chim.* **37**, 3—4). Durch Erhitzen auf 180° wurde Propylmalonsäure in Kohlensäure und normale Baldriansäure, Siedepunkt 184 bis 185° , zerspalten. Letztere verwandelt sich bei 12stündiger Digestion mit Brom im geschlossenen Rohre (100°) in eine gelblichrothe Krystallmasse, welche durch Erwärmen von anhaftender Bromwasserstoffsäure befreit, Monobrombaldriansäure darstellt: selbige zerfällt bei dem Versuch der Fraktionirung unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und Verkohlung. Wird das Bromprodukt mit überschüssigem, concentrirtem, wässrigem Ammoniak 6 Stunden auf 130° im geschlossenen Gefäss erhitzt, darnach mit frisch gefälltem Bleioxyd versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Ammoniak vertrieben ist, so hinterlässt die filtrirte und mit Schwefelwasserstoff entbleite, klare Lösung nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand von α -Amidobaldriansäure, $C_5H_{11}NO_2$; zur Reinigung wäscht man sie mit Alkohol und Aether und krystallisirt aus Alkohol um. Aus Wasser schießt die Amidosäure in langen, schönen Nadeln an und löst sich kaum in Aether, wenig in Alkohol, leicht in Wasser.
Gabriel.

Synthese des Phenylpropylketons (Propiophenon) von E. Burcker (*Bull. soc. chim.* **37**, 4—5). Das bisher durch Calcination eines Gemisches von benzoë- und buttersaurem Kalk erhaltene Keton wurde nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion aus Butyrylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen:



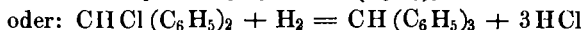
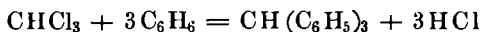
Die Reaktion beginnt schon in der Kälte und verläuft sehr gleichmässig. Wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, giesst man die Masse portionsweise in kaltes Wasser, wobei das entstandene Keton in dem (stark überschüssig angewandten) Benzol gelöst bleibt; die Fraktionirung ergab 20—25 g reines Keton auf 30 g Butyrylchlorid und 40—45 g Aluminiumchlorid.
Gabriel.

Benzhydrylpropionsäure von E. Burcker (*Bull. soc. chim.* **37**, 5—6). Benzoylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot COOH$, (aus Benzol, Bernsteinsäureanhydrid und Chloraluminium dargestellt (vergl. *diese Berichte* XIV, 365), geht unter dem Einfluss reducirender Agentien wie Natriumamalgam oder Zink und alkoholische Salzsäure in Benzhydrylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_4 \cdot COOH$, über; von einem öligen, braunen Nebenprodukt befreit, stellt letztere Säure orthorhombische, farblose Nadeln dar, welche bei $30-31^{\circ}$ schmelzen, bei

235° sieden und leicht in Alkohol, Aether und heissem, nicht in kaltem Wasser löslich sind. Die Salze der Säure (K, Na, Ca, Ba) krystallisieren ziemlich schwer, das Silbersalz zerlegt sich schnell am Lichte. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird die Säure in Benzoylpropionsäure zurückverwandelt.

Gabriel.

Ueber die Darstellung von Triphenylmethan von C. Friedel und Crafts (*Bull. soc. chim.* 37, 6—11; vergl. Schwarz, *diese Berichte* XIV, 1516, und E. und O. Fischer, *diese Berichte* XIV, 1942: *Ann. Chem. Pharm.* 194, 242). E. und O. Fischer's Vermuthung, dass das bei der Darstellung des Triphenylmethans (aus Chloroform, Benzol und Aluminiumchlorid) als Nebenprodukt auftretende Diphenylmethan auf die Reduktion einer intermediär gebildeten Verbindung, $\text{CHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, durch Aluminiumchlorid zurückzuführen sei, scheint den Verfassern nicht genügend zur Erklärung sämtlicher Phasen des Darstellungsprocesses. — Die Verfasser arbeiten nach mannichfaltigen Versuchen mit folgenden Verhältnissen: 1000 g Benzol und 200 g Chloroform werden mit 300 g Aluminiumchlorid (in 4—5 Portionen) versetzt und schliesslich bis zum Sieden des Benzols 2 Stunden lang erhitzt. Die freiwerdende Salzsäure beträgt 130 g, während die Gleichung:



183,4 g HCl verlangt, ein Betrag, der nicht einmal durch lang andauerndes Erhitzen erreicht wird. Nach Auswaschen mit Wasser resultieren bei der Destillation circa 280 g, welche über 150° sieden: Davon geht bis 200° nichts über; dann entwickelt sich (wenn auch das Rohprodukt mit Natronlauge gekocht war) eine bemerkenswerthe Menge Salzsäure neben wenig Wasser. Die Fraktionierung liefert: 40 g Diphenylmethan, 150 g Triphenylmethan, 50 g kohligen Rückstand; das übrige siedet höher als das Triphenylmethan und kann davon durch Destillation und Krystallisation aus Alkohol geschieden werden. Die Benzolverbindung des Triphenylmethans und seine Unlöslichkeit in Schwefelsäure (Triphenylcarbinol löst sich darin bei 100°) dienen zur Reinigung. — Das Diphenylmethan scheint sich nun nach den Verfassern nicht durch das Aluminiumchlorid, sondern hauptsächlich erst durch die Fraktionierung bei 200° aus $\text{CHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ unter Abgabe von HCl zu bilden. Der Versuch, die Chlorverbindung $\text{CHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ vor der Destillation mit Zink oder mit Natronlauge von Chlor zu befreien, misslang. Verfasser beobachteten niemals reducirende Wirkung des Aluminiumchlorids gegen Chloride (wohl aber, nebenbei bemerkt, dessen zersplitternde Kraft bereits 1878, *Revue scientif.* p. 820; vergl. damit Gustavson, *diese Berichte* XIV, 2619). — Die bei der Destillation eintretende Zersetzung bleibt demnach endgiltig noch zu erklären. Bezüglich der Triphenylmethan-

bereitung wird noch bemerkt, dass diese Substanz, mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts an Chloraluminium 10 Minuten auf 120° erhitzt, fast völlig in Benzol (ohne merkliche Mengen Toluols) und einen schwarzen, asphaltartigen, nur Spuren Chlors enthaltenden Kohlenwasserstoff sich zerlegt, unter dessen Zersetzungsprodukten (bei der Destillation) nur Benzol erkennbar war. Wird Triphenylmethan 10 Stunden mit dem gleichen Gewicht Chloraluminium und 7.5 Theilen Benzol auf einer unter 80° liegenden Temperatur erhalten, so liefert es, ohne ganz zersetzt zu sein, $\frac{1}{3}$ Gewichtstheil Diphenylmethan. E. und O. Fischer erhielten aus 700 g Chloroform nur 200 Tri- und 140 Diphenylmethan, Verfasser aus derselben Menge 500 resp. 120 g. C. Vincent gewann bei kurzer Operationsdauer (2 Stunden) und sehr gelinder Erwärmung aus 100 g Chloroform, 1000 g Benzol und 80 g Chloraluminium (portionsweise eingetragen) 67 g Triphenylmethanbenzol und nur 10 g Diphenylmethan. — Die geringeren Ausbeuten werden der längeren Operationsdauer, dem feuchteren Chloraluminium, der Vermehrung des Chloroforms und der Verminderung des Benzols zugeschrieben.

Gabriel.

Ueber die relative Zersetzbarkeit gewisser Substitutionsprodukte des Benzylbromids von C. Loring Jackson (*Amer. chem. Journ.* 3, 252—263). Aus der ausführlichen Abhandlung, deren wesentliche Resultate bereits früher (*diese Berichte* XII, 2243—2245) mitgetheilt sind, ist Folgendes nachzutragen. Verfasser hatte gefunden, dass, wenn man *p*-, *m*- und *o*-Brombenzylbromid 5 bis ca. 30 Minuten mit alkoholischem Natriumacetat zum Sieden, oder mit Wasser 6 Stunden auf 135° erhitzt, die aus der Seitenkette ausgetretenen Brommengen in folgendem Verhältniss stehen:

| | | | |
|-------------------|---------------|----------------|-----|
| bei <i>para</i> : | <i>meta</i> : | <i>ortho</i> : | |
| 100 | 76 | 55 | (?) |
| oder 4 | 3 | 2 | (?) |

vorausgesetzt, dass die austretende Brommenge unter 60 pCt. der Gesamtmenge bleibt. — Die starken Schwankungen der Zahlen bei den verschiedenen Versuchen werden, wenn auch nur zum kleinen Theile, durch die Schwierigkeit bedingt, die Reaktion in einem beabsichtigten Moment zum Stillstand zu bringen, was durch Zusatz von Wasser erreicht werden sollte, wodurch die organische Materie aus der alkoholischen Lösung niedergeschlagen wird; von grösserem Einfluss auf die Verschiedenheit der Resultate ist jedenfalls die Flüchtigkeit der Bromide mit Alkohol, wodurch sie sich, in den oberen Theil des Gefässes entweichend, der Reaktion entziehen. Die ganz besonders starken Schwankungen der Zahlen bei der Orthoverbindung finden eine Erklärung in der spontanen Zersetzlichkeit des *o*-Brombenzylbromids beim Aufbewahren (es liessen sich Bromwasserstoff und *o*-Brombenzoesäure nachweisen). — Vergleichende Versuche mit *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jodbenzylbromid gegen alkoholische Natriumacetatlösung (wie oben)

ergaben, dass, auf molekulare Mengen angewandten Bromids bezogen, gleiche Quantitäten Brom eliminirt werden: es standen nämlich bei einer Digestionsdauer von 25 Minuten die von dem *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *p*-Jodbenzylbromid abgegebenen Brommengen in dem Verhältniss von 100 : 97 : 99.

Gabriel.

Ueber *p*-Brombenzylverbindungen von C. Loring Jackson und Woodbury Lowery (*Amer. chem. Journ.* 3, 246—252). Zu dem in *diesen Berichten* (X, 1209—1212) bereits Mitgetheilten ist Folgendes nachzutragen: *p*-Brombenzylalkohol schmilzt bei 77°, *p*-Brombenzylcyanid bei 47°, *p*-Bromalphatoluylsäure bei 114.5°. Aus dem *p*-Brombenzylbromid entstehen durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks in der Kälte die 3 Aminbasen: Das Bromhydrat des *p*-Brombenzylamins wird aus dem Reaktionsgemisch durch Lösen mit Wasser gewonnen; die secundären und die tertiären Basen bleiben zurück, werden mit Natron in Freiheit gesetzt und durch Krystallisation aus Alkohol von einander geschieden. Die primäre Base ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löslich in Aether und verwandelt sich an der Luft in das bei 131—133° schmelzende Carbonat (kleine, weisse, radial angeordnete, alkohol- und wasserlösliche Prismen). Ihr Chlorhydrat bildet flache, in Wasser und heissem Alkohol lösliche Nadeln, schmilzt bei 26° unter Zersetzung; das Platinsalz bildet orangebraune Tafeln und löst sich schwach in kaltem Wasser. Die secundäre Base, $(C_7H_6Br)_2NH$, ist in Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 50°; ihr Chlorhydrat tritt in glänzenden, rhombischen Nadeln auf, schmilzt bei 283° und ist fast unlöslich in kaltem Wasser; das Platinsalz entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholischen Lösung der Base. Das Tri(*p*)brombenzylamin endlich schmilzt aus Aether anschiessend bei 76—78°, darnach zweimal aus Lignoïn umkrystallisirt bei 92°, doch geht der Schmelzpunkt durch zweimaliges Wiederumkrystallisiren aus Aether auf 76—78° zurück; das Chloroplatinat tritt in undeutlichen Krystallen auf.

Gabriel.

Notiz über die Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid von E. Rennie (*Chem. Soc.* 1882, I, 33). Aethylchlorocarbofiat zersetzt sich bei der bloßen Berührung mit Aluminiumchlorid heftig in Kohlensäure und Chloräthyl. Ist Benzol bei der Reaktion zugegen, so bildet sich Aethylbenzol. Auf Aethylchloroacetat übt das Aluminiumchlorid keine Wirkung aus.

Schotten.

Ueber Benzylphenol und Derivate desselben von E. Rennie (*Chem. Soc.* 1882, I, 33). Das Benzylphenol wurde nach der Methode von Paterno (*diese Berichte* V, 435; VI, 757) aus Benzylchlorid, Phenol und Zink dargestellt. Löst man es in wenig mehr als der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich die

Monosulfosäure, welche mit Ammoniak, Kali, Baryt und Blei mehr oder weniger schwierig lösliche, krystallisirte Salze liefert. Beim Eintragen des Kaliumsalzes in concentrirte Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, scheidet sich das Mononitrobenzylphenolsulfosaure Kali krystallisch aus. Brom wirkt auf eine wässerige Lösung des Kaliumsulfonats unter Bildung des in glänzenden Blättchen krystallisirenden Monobromderivates. Wird das Kalium- oder das Ammoniumsalz der Benzylphenolsulfosäure fein gepulvert mit einem Ueberschuß von concentrirter Salpetersäure geschüttelt, so fällt auf Zusatz von Wasser das Trinitrobenzylphenol. Dasselbe erscheint, aus Alkohol umkrystallisirt, in feinen Nadeln, die bei 148° schmelzen. Nach Analogie der Paracresolderivate nimmt der Autor die Benzylgruppe als in der Parastellung zur Hydroxylgruppe an und die weiteren Substitutionen in der Orthostellung. Den Nachweis dafür hofft er später liefern zu können.

Schotten.

Ueber eine neue Bildungsweise des Resocyanins von W. Schmid (*Journ. f. pract. Chem.* N. F. 25, 81). Das bisher aus Citronensäure und Resorcin dargestellte Resocyanin, $C_{21}H_{18}O_6 + 2 aq$ (*diese Berichte* XIV, 2279) entsteht mit weit besserer Ausbeute, wenn 1 Theil Acetessigäther, 1 Theil Resorcin und 2 Theile Chlorzink etwa 20 Minuten lang auf 150° erhitzt werden. Aus der heissen wässerigen Lösung der Schmelze scheidet sich das Resocyanin in Nadeln ab. — Das Chlorzink lässt sich durch Schwefelsäure ersetzen. Die Untersuchung der dem Resocyanin analogen, aus andern Phenolen entstehenden Körper ist im Gange.

Schotten.

Ueber eine neue Bildungsweise des Diphenylins und ein neues Isomeres des letzteren von Herm. Strasser und G. Schultz (*Ann.* 210, 191—195). Durch Erwärmen der Diphenyl-*p*-carbonsäure mit 10 Theilen rauchender Salpetersäure entsteht Dinitrodiphenylcarbonsäure, $C_{12}H_7(NO_2)_2CO_2H$, welche aus Alkohol in kleinen, bei 252° schmelzenden Nadeln krystallisirt und einen in langen, bei 156° schmelzenden Nadeln anschliessenden Methyläther liefert. Diese Säure giebt nach der Reduktion mit Zinnchlorür und Destillation mit Kalk ein mit Diphenylin, $C_6H_4(NH_2) \cdot C_6H_4(NH_2)$, identisches Diamidodiphenyl. Wird *p*-Dibromdiphenyl mit Salpetersäure in die Dinitroverbindung übergeführt, diese mit Zinnchlorür in Diamidodibromdiphenyl verwandelt und letzteres durch lang andauernde Einwirkung von Natriumamalgam entbromt, so erhält man ein neues Diamidodiphenyl als terpentinarartige Masse, welche in weingeistiger Lösung blau fluorescirt und als Chlorhydrat mit Chlorwasser einen dunkel schmutzigrünen, mit Bromwasser einen weissen Niederschlag liefert.

Pinner.

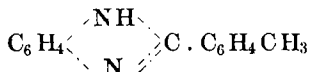
Ueber Phenylnaphtalin von W. Smith und T. Takamatsu (*Chem. Soc.* 1881, I, 546). Eine bessere Ausbeute an Phenylnaphtalin, als bei der ersten Darstellung dieses Körpers (*diese Berichte* XII, 1396 und 2049) wurde erhalten, indem Brombenzol mit einem Ueberschuss von Naphtalin wiederholt durch eine zur Rothgluth erhitzte, mit Bimssteinstückchen gefüllte Verbrennungsröhre geleitet wurde. Die über 250° siedenden Antheile des Reaktionsproduktes wurden fein gepulvert, mit Petroleumäther extrahirt und aus dem Rückstand das Phenylnaphtalin durch kochenden Weingeist ausgezogen. Hierbei bleibt das Isodinaphtyl als in Alkohol ganz unlöslich zurück. Das nach dem Auskrystallisiren durch Sublimation gereinigte Phenylnaphtalin bildet glänzende, weisse Blättchen mit schwach blauer Fluorescenz und dem Geruch der Orangen. Der Schmelzpunkt liegt bei 101—102°. Aus Brombenzol und Bromnaphtalin haben die Verfasser mittels der Fittig'schen Reaction kein Phenylnaphtalin erhalten.

Schotten.

Ueber Sulfosäuren des Isodinaphtyls von W. Smith (*Chem. Soc.* 1881, I, 551). Isodinaphtyl, im geschlossenen Rohr bei 200° mit Schwefelsäure behandelt, liefert, je nach der Menge der letzteren, eine Mono-, zwei Di- und eine Tetrasulfosäure. Das Kalksalz der Monosulfosäure krystallisirt aus viel heissem Wasser in kleinen Nadeln mit 2 Molekülen aq. Die Disulfosäuren unterscheiden sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze. Das Bleisalz der Dinaphtyltetrasulfosäure ist in Wasser leicht löslich, es krystallisirt mit 6 Molekülen aq. (*diese Berichte* X, 1603).

Schotten.

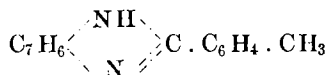
Ueber Anhydroverbindungen von H. Hübner (*Ann.* 210, 328 bis 396). In dieser dritten Fortsetzung der umfangreichen Abhandlung über seine ausgedehnten Untersuchungen von Anhydroverbindungen, welche Hr. Hübner in Gemeinschaft mit einer Anzahl von Schülern ausgeführt und zum Theil bereits in kurzen Notizen in den Berichten mitgetheilt hat, werden folgende Verbindungen besprochen. Paratoluylsäure und Phenylendiamin (von Hanemann). Aus Cymol dargestellte Toluylsäure wurde in das Chlorid $C_7H_7 \cdot COCl$ übergeführt. Mit *o*-Nitranilin erwärmt, giebt das Chlorid das Toluyl-nitranilid, $C_7H_7CO \cdot NHC_6H_4NO_2$, welches aus Weingeist in gelben bei 110° schmelzenden Prismen krystallisirt und bei der Reduktion in Anhydrotoluylamidobenzol



übergeht. In geringerer Menge entsteht die Anhydrobase direkt aus Toluylchlorid und *o*-Phenylendiamin neben Ditoluylamidobenzol, welches seinerseits beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in Toluylsäure

und die Anhydrobase zerfällt. Die freie Base krystallisirt aus Wein-
geist in fast farblosen, bei 268° schmelzenden Prismen. Das Chlor-
hydrat, $C_{14}H_{13}N_2Cl$, bildet lange, dünne, in Salzsäure kaum lösliche
Nadeln, das Platindoppelsalz ist ein gelber Niederschlag, das
Sulfat, $(C_{14}H_{13}N_2)_2SO_4$, bildet schwer lösliche Nadeln, das Nitrat,
 $C_{14}H_{13}N_2 \cdot NO_3$, ist leicht löslich. Das Ditoluyldiamidobenzol,
 $(C_7H_7CONH)_2C_6H_4$, krystallisirt aus Eisessig in farblosen, bei 228°
schmelzenden Nadeln.

Paratoluylsäure und Toluyldiamin (von Plate, vergl.
diese Berichte X, 1713). Das Toluylsäurechlorid wurde durch das
bei 114° schmelzende Nitrotoluidin in Toluylnitrotoluidid,
 $C_7H_7 \cdot CO NH \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2$ (bei 165° schmelzende goldgelbe
Nadeln) übergeführt und aus diesem durch Reduktion das Anhydro-
toluyldiamidotoluyol

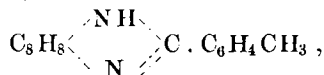


dargestellt. Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in
langen, farblosen Prismen; ihr Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}N_2Cl$, bildet
schwer lösliche Nadeln, ebenso ihr Sulfat, $(C_{15}H_{15}N_2)_2SO_4$, während
das Nitrat, $C_{15}H_{15}N_2 \cdot NO_3$, leicht löslich ist.

Paratoluylsäure und Xylylenamin (von Fricke, vergl. *diese
Berichte* a. a. O.). Das Toluylochlorid wurde mittelst Xylidin vom Siede-
punkt 215—220° zunächst in das Xylidid, $C_7H_7CONHC_8H_9$, welches
bei 139° schmelzende Nadeln bildet, übergeführt, die eisessigsäure
Lösung des Xylidids durch schwaches Erwärmen mit der berechneten
Menge rauchender Salpetersäure in Toluylnitroxylidid,



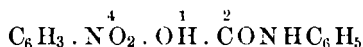
(fast farblose, bei 187° schmelzende Nadeln, in der Hitze ziemlich
schwer in Alkohol, leicht in Eisessig löslich) verwandelt und dieses
durch Reduktion in die Anhydrobase übergeführt. Das Anhydro-
diamidotoluylylxylo,



bildet bei 217° schmelzende Nadeln, die wenig in Wasser, leicht in
Alkohol sich lösen. Seine Salze sind in Alkohol leichter löslich als
in Wasser und mikrokrySTALLINISCH. Untersucht wurden das Chlorhy-
drat, das Sulfat und das Nitrat.

Amidoanhydroverbindungen (von Schack und Krische)
vergl. *diese Berichte* X, 1712. Anhydrobenzamidotoluylsäure
(von Hanemann und Stoddard) vergl. *diese Berichte* a. a. O. und
XI, 293. Anhydrosalicyldiamidobenzol (von Mensching).

Salicylanilid entsteht nur in geringer Menge beim Erhitzen von Salicylsäure mit Anilin (im Original steht wiederholt Phenol). Beim Destilliren im Dampfstrom geht Anilinphenolat, $C_6H_5O \cdot NH C_6H_5$, über, welches aus dem Destillat in bei 32° schmelzenden Blättern sich ausscheidet. Dagegen erhält man leicht das Anilid nach der Methode von Wanstrat (*diese Berichte* X, 336) beim Erwärmen von Salicylsäure mit Anilin und Phosphorchlorür in bei $134-135^{\circ}$ schmelzenden Prismen. Beim Nitriren des Anilids tritt die Nitrogruppe in den Salicylsäurerest und zwar in die Parastellung zum Hydroxyl ein und man erhält die Verbindung

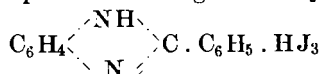


in bei 224° schmelzenden Nadeln, die beim Kochen mit Natronlauge bei 228° schmelzende Nitrosalicylsäure liefern. (Das Baryumsalz der Säure enthält $4H_2O$, nicht $6H_2O$, wie Wattenberg angegeben hat.) Zur Darstellung des Salicylorthonitranilid wurde Salicylsäure (3 Mol.) mit *o*-Nitranilin (3 Mol.) zusammengeschmolzen und Phosphorchlorür (1 Mol.) hinzugefügt. Das Nitranilid krystallisirt aus mit Petroleum versetztem Benzol in farblosen, bei 154° schmelzenden Tafeln, die leicht in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Petroleumäther sich lösen und mit Eisenchlorid braune Fällung geben. Bei der Reduktion liefert das Nitranilid Anhydrosalicyldiamidobenzol

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C \cdot C_6H_4OH$, welches bei 222.5° schmelzende

Blätter bildet und dessen Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}N_2OCl + H_2O$, und Sulfat, $(C_{13}H_{11}N_2O)_2 \cdot SO_4 + 4H_2O$, in Nadeln krystallisiren.

Anhydrobasen und Jod (von Pichler und Simon). Anhydrobenzodiamidobenzol liefert bei mehrstündigem Kochen mit weingeistiger Jodlösung und Abdampfen der Lösung das Trijodid



in grünlich schimmernden, jodähnlichen Blättchen, die leicht in Alkohol, schwerer in Weingeist, nicht in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol löslich sind, beim anhaltenden Kochen mit Wasser unter Jodentwicklung in das Jodhydrat übergehen, beim Erhitzen bei ca. 230° Jod abscheiden und bei etwas höherer Temperatur schmelzen.

Amylanhydrobenzodiamidobenzol (von Sennewald, *diese Berichte* IX, 776). Aethylanhydracetdiamidotoluol (von H. Kronberg und Tubbe). Beim Erhitzen von Aethenyltoluylendiamin (Anhydracetdiamidotoluol) mit Jodäthyl auf 150° entsteht in vorwiegender Menge das Jodhydrat der obigen Base, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in das Nitrat übergeführt auf Zusatz von Kalilauge die

Ammoniumbase, $C_{11}H_{15}N_2O + 2H_2O$, als farbloses, in der Winterkälte erstarrendes und schon unter 30^0 sich wieder verflüssigendes Oel liefert. Ueber Schwefelsäure verliert die Base $3H_2O$ und geht in die Aminbase, $C_{11}H_{14}N_2$, über, welche aus absolutem Weingeist in grossen, bei 93^0 schmelzenden Tafeln krystallisirt und unzersetzt flüchtig ist. Das Jodhydrat, $C_{11}H_{14}N_2.HJ + H_2O$, blidet farblose, bei $141.5-143.5^0$ schmelzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, wird oberhalb 100^0 wasserfrei und schmilzt dann bei 171^0 . Das Chlorid ist sehr leicht löslich, das Nitrat, $C_{11}H_{14}N_2.HNO_3 + H_2O$, ist ziemlich schwer in Wasser löslich und schmilzt wasserhaltig bei 99^0 , wasserfrei bei 95^0 .

Dimethylanhydrobenzamidobenzoltrijodid (von Metger). Durch 10stündiges Erhitzen des Benzenylphenylen-diamins mit Jodmethyl auf 180^0 erhalten, bildet es rothbraune, bei 140^0 schmelzende Nadeln, die beim Kochen mit Bleihydrat und verdünntem Weingeist in das Dimethylanhydrobenzamidobenzoljodid, $C_{15}H_{15}N_2J$ (Schmelzp. 280^0) übergehen. Aus diesem Jodid entsteht durch Kalilauge das Hydrat als flockiger, in Wasser unlöslicher und bei 152^0 schmelzender Niederschlag. Das Sulfat, $C_{15}H_{15}N_2.HSO_4 + H_2O$ und das Nitrat, $C_{15}H_{15}N_2.HNO_3$, sind leicht löslich, das Chlorid, $C_{15}H_{15}N_2Cl + H_2O$, bildet verwitternde Tafeln, das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4$, ist ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Diäthylanhydrobenzamidobenzoltrijodid (von Simon und Pichler, vergl. *diese Berichte* IX, 776; X, 1722). Die Verbindung $C_{17}H_{19}N_2.J_3$ entsteht beim Erhitzen der Base mit Jodäthyl auf 200^0 und krystallisirt in dunkel gefärbten, bei 154^0 schmelzenden Nadeln oder Tafeln. Das Jodid, $C_{17}H_{19}N_2J$, mittels Bleihydrat aus dem Trijodid gewonnen, bildet hellgelbe Nadeln und giebt mit Kalilauge das Hydrat, $C_{17}H_{19}N_2OH$, welches, unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol sich löst, in Benzol, Chloroform und Petroleumäther zerfliesslich ist und bei 132^0 schmilzt. Das Chlorid, $C_{17}H_{19}N_2Cl + 2H_2O$, bildet leicht lösliche, über Schwefelsäure verwitternde Tafeln, das Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4$, ist ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag, das Sulfat, $C_{17}H_{19}N_2.HSO_4 + H_2O$, ist leicht löslich, das Nitrat ist ein Oel. — Diamylanhydrobenzamidobenzoltrijodid (von Denselben) ist bereits in *diesen Berichten* X, 1720 beschrieben. Nachzutragen ist, dass das Hydrat beim Eintauchen in ein auf 82^0 erhitztes Schwefelsäurebad schmilzt, beim Abkühlen bald erstarrt, nun aber nicht mehr in der 82^0 heissen Schwefelsäure schmilzt, sondern erst bei 92^0 . Die wieder erstarrte Substanz schmilzt jetzt beim Eintauchen in das 80^0 heisse Bad u. s. w. Ferner sind neu beschrieben ein Dichlorid, $C_{23}H_{31}N_2Cl, HCl + H_2O$, welches glän-

zende, verwitternde Krystalle bildet, und ein Dinitrat, $C_{23}H_{31}N_2 \cdot NO_3 \cdot HNO_3$, welches in schwer löslichen, bei 90° schmelzenden Nadeln anschießt.

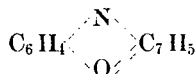
Dimethylanhydrobenzamidotoluoltrijodid, $C_{16}H_{17}N_2J_3$, (von Niemeyer) durch 48—60stündiges Erhitzen der Anhydrobase mit Jodmethyl auf 240° dargestellt, bildet braunrothe, bei 106° schmelzende Nadeln. Das daraus mittelst Bleihydrat gewonnene Jodid, $C_{16}H_{17}N_2J$, ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich, das Sulfat, $C_{16}H_{17}N_2 \cdot HSO_4$, bildet farblose Krystalle, das Chlorid, $C_{16}H_{17}N_2Cl + 2H_2O$, ist sehr leicht löslich, das Platinsalz, $(C_{16}H_{17}N_2Cl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, das Hydrat, $C_{16}H_{17}N_2OH$, schmilzt bei 144° , scheidet sich aber beim Versetzen des Jodids mit Kalilauge zunächst als Oel ab. Beim Eintragen des Hydrats in kalte Salpetersäure ($d = 1.4$) entsteht eine Nitroverbindung, deren Hydrat, $C_{16}H_{16}(NO_2)_2N_2OH$, man nach dem Neutralisiren mit Soda mittelst Kalilauge fällt. Dieses Hydrat krystallisirt aus Weingeist in kleinen, bei 165° schmelzenden Täfelchen. Mit Salzsäure und Platinchlorid giebt es das Platinsalz, $[C_{16}H_{16}(NO_2)_2N_2Cl]_2PtCl_4$, als gelben Niederschlag. Bei der Reduktion liefert es Dimethylanhydrobenztriamidotoluol, dessen Platinsalz, $(C_{16}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$, ein rothgelber Niederschlag ist.

Diäthylanhydrobenzamidotoluoltrijodid, $C_{18}H_{21}N_2J_3$, (von Ide) durch Erhitzen von Anhydrobenzamidotoluol mit Jodäthyl auf 300° dargestellt, bildet granatrothe, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Eisessig lösliche, bei $128—129^\circ$ schmelzende Krystalle. Das Monojodid bildet farblose, leicht lösliche Nadeln; das Sulfat, $C_{18}H_{21}N_2 \cdot HSO_4 + H_2O$, ist ebenfalls leicht löslich. Mit Chlorbaryum behandelt, liefert es das Dichlorid, $C_{18}H_{21}N_2Cl \cdot HCl$, welches wasserhaltige, leicht zerfließliche Krystalle bildet. Das Platinsalz, $(C_{18}H_{21}N_2Cl)_2PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt in schwer löslichen goldgelben Tafeln, das Hydrat, $C_{18}H_{21}N_2 \cdot OH$, ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei $152—153^\circ$ und ist unzersetzt flüchtig.

Diäthylhydracetdiamidotoluoltrijodid, $C_{13}H_{19}N_2J_3$ (von Tubbe), durch Erhitzen von Anhydracetdiamidotoluol mit Jodäthyl auf $200—230^\circ$ dargestellt, ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol und schmilzt bei 111° . Das Monojodid, $C_{13}H_{19}N_2J$, ist leicht löslich, das Hydrat scheidet sich als theilweis erstarrendes Oel ab, das Chlorid ist zerfließlich, das Platinsalz, $(C_{13}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4$, bildet bei 218° schmelzende, schwer lösliche Nadeln.


Anhydroverbindungen der Phenole (von Morse und Güssefeldt). Durch Erhitzen von *p*-Amidophenol mit Benzoylchlorid auf 130° wurde Benzoyl-*p*-Amidophenol, $C_6H_4OH \cdot NHCO_7H_5O$, als ein aus Eisessig in haarfeinen, bei 227° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper erhalten. Dagegen liefert das beim Bezoyliren

des *p*-Nitrophenols entstehende Nitrophenolbenzoat (Schmelzp. 142⁰) bei der Reduktion *p*-Amidophenolbenzoat, $C_6H_4(NH_2) \cdot OC_7H_5O$, welches in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich ist, in farblosen Blättern krystallisirt, bei 153—154⁰ schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Beim Nitriren liefert das Benzoyl-*p*-Amidophenol eine Dinitroverbindung, welche in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist, in gelben bei 225⁰ schmelzenden Nadeln krystallisirt und, wie ihre Zersetzung durch Soda zeigte, ein *m*-Nitrobenzoyl-*p*-Amidonitrophenol, $C_6H_3NO_2 \cdot OH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4NO_2$ ist. Beim Kochen mit Soda wird sie nämlich in das Natriumsalz der Metanitrobenzoësäure, das sich zuerst ausscheidet und das Salz eines Amidonitrophenols zersetzt. Die Metanitrobenzoësäure wurde durch den Schmelzpunkt der freien Säure, durch das Baryumsalz und durch Ueberführung in die Amidosäure als solche identificirt. Das Amidonitrophenol, $C_6H_3NH_2 \cdot NO_2 \cdot OH$, aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln mit $1H_2O$, die beim schnellen Erhitzen bei 180⁰ schmelzen, bei 170⁰ wasserfrei werden, sich gelb färben und dann bei 206⁰ schmelzen. Das Kaliumsalz, $C_6H_3N_2O_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet ziegelrothe, seidenglänzende, luftbeständige Nadeln, die sich bei 205⁰ zersetzen; das Natriumsalz, $C_6H_3N_2O_3Na + 2H_2O$, bildet gelbbraune, bei 190⁰ sich zersetzende Nadeln; das Baryumsalz, $(C_6H_3N_2O_3)_2Ba + 4H_2O$, gelbe, ziemlich schwer in Wasser lösliche Nadeln, die sich bei 170⁰ zersetzen. — Anhydrobenzamidophenol (Benzenylamidophenol),



(von Ladenburg bereits in *diesen Berichten* IX, 1526 eingehend beschrieben) entsteht sowohl beim Amidiren von *o*-Nitrophenolbenzoat als auch beim Erhitzen von Benzoyl-*o*-Amidophenol. Es verbindet sich bei keiner Temperatur mit Alkyljodiden. Das *o*-Nitrophenolbenzoat bildet farblose, bei 58⁰ schmelzende Prismen. Bei der Reduktion giebt es sogleich die Anhydroverbindung. Beim Erhitzen von *o*-Amidobenzol mit Benzoylchlorid entsteht die Dibenzoylverbindung, $C_6H_4(NHC_7H_5O) \cdot OC_7H_5O$, neben der Anhydroverbindung, welche durch Ausziehen mit Petroleumäther entfernt werden kann. Das Dibenzozat schmilzt bei 176⁰ und wird beim Kochen mit Bariumcarbonat in Benzoësäure und Benzoyl-*o*-Amidophenol $C_6H_4OH \cdot NHC_7H_5O$ zerlegt. Letzteres krystallisirt in bei 167⁰ schmelzenden Blättern (wobei ein theilweiser Uebergang in die Anhydroverbindung stattfindet), giebt keine Salze und liefert in eisessigsaurer Lösung mit stärkster auf —3 bis —5⁰ abgekühlter und mit dem gleichen Volumen Eisessig versetzter Salpetersäure zusammengebracht eine Dinitroverbindung, $C_6H_2OH(NO_2)_2 \cdot NHC_7H_5O$, die in den meisten Lösungs-

mitteln schwer löslich ist, bei 220° schmilzt und zu einer leicht zersetzlichen Diamidoverbindung reducirt werden kann. Sie besitzt stark saure Eigenschaften. Ihr Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2NHK \cdot H_5O \cdot OK + 2H_2O$, bildet rothgelbe, leicht lösliche Nadeln, ebenso ihr Ammoniumsalz, $C_{13}H_8N_3O_6 \cdot NH_4 + H_2O$; ihr Bariumsalz, $(C_{13}H_8N_3O_6)_2Ba + 5H_2O$, bildet scharlachrothe Nadeln, ihr Magnesiumsalz, $(C_{13}H_8N_3O_6)_2Mg + 6H_2O$, orangerothe, ihr Zinksalz, $(C_{13}H_8N_3O_6)_2Zn + 3H_2O$, rothgelbe, ihr Silbersalz, $C_{13}H_8N_3O_6Ag$, dunkelrothe Nadeln. Mit Salzsäure auf 140° erhitzt geht diese Dinitroverbindung in die gewöhnliche Pikraminsäure (Dinitroamidophenol, Schmp. 167°) über, welche durch Diazotirung und Zerlegen der Diazoverbindung mit Alkohol in α -Dinitrophenol (Schmp. 114°) übergeführt wurde. Eigenthümlicherweise entsteht beim Kochen dieser Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure Pikrinsäure. Wird das Dinitrobenzamidophenol mit 5 Theilen Phosphoroxychlorid auf 130° erhitzt,

so entsteht die Anhydroverbindung, $C_6H_2(NO_2)_2$  C_7H_5 :

Dieselbe entsteht auch beim Eintragen von Benzoylpikraminsäure in 9 Theile stärkster Salpetersäure und bildet bei $218-219^{\circ}$ schmelzende farblose Blättchen. Endlich wurde noch die Benzoylverbindung der Pikraminsäure dargestellt, welche farblose, bei 218° schmelzende Blättchen bildet, sich aber von dem oben besprochenen Dinitrobenzoylamidophenol dadurch unterscheidet, dass sie keine sauren Eigenschaften besitzt.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf gechlorte Chinone von Herm. v. Knapp und G. Schultz (*Ann.* **210**, 164 — 191). Dem von Hrn. Knapp in *diesen Berichten* XIV, 1233 gegebenen Abriss ist das Folgende hinzuzufügen. Aus dem nach der Methode von Borgmann (*diese Berichte* VII, 60) dargestellten Trichlortoluchinon wurde mittelst Kalilauge die Chlortoluchinonsäure, $C_6Cl(OH)_2 \cdot O_2 \cdot CH_3$, dargestellt und in rothen, metallglänzenden, sublimirbaren, aber nicht ohne Zersetzung schmelzbaren Nadeln erhalten. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Trichlorechinon, $C_6HCl_3O_2$, wurde in geringer Menge und in unreinem Zustande das von Laurent aus Chloranil dargestellte Dichlordiamidochinon (Chloranilamid), $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$, erhalten. Anilin erzeugt beim Zusammenbringen mit Trichlorchinon Chlordianilidochinon, $C_6HCl(NHC_6H_5)_2O_2$, in braunschwarzen Nadeln, die in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe sich lösen und beim Kochen mit concentrirter Zinnchlorürlösung sich in weisse, feine Nadelchen von Chlordianilidohydrochinon umwandeln. Letzteres ist äusserst unbeständig, zersetzt sich bei 220 bis 225° und geht schon beim Umkrystallisiren wieder in das Chinon über. Das aus Chloranil und Ammoniak erhältliche Dichlordiamido-

chinon giebt beim Kochen mit Zinnchlorürlösung anscheinend ein sehr zersetzliches Hydrochinon in weissen Nadeln, welches mit Essigsäureanhydrid unter anderen Produkten eine in langen Nadeln krystallisirende und bei 255° schmelzende Substanz liefert, welcher unter Reserve die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}N_2O_8$ zugeschrieben wird. Durch salpetrige Säure wird das Dichlordiamidochinon unter Verbreitung des Geruchs nach Chlorpikrin völlig zerstört. Chloranilanilid, $C_6Cl_2(NHC_6H_5)_2O_2$, liefert beim Kochen mit Zinnchlorür einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der sich leicht oxydirt und der (ohne analytische Belege) als das entsprechende Hydrochinon angesehen wird. — Dichlornaphtochinon liefert mit Anilin Chlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_5)O_2$, in langen, kupferrothen Nadeln, die bei 202° schmelzen, in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe sich lösen und mit Zinnchlorür eine bei 170 — 171° schmelzende, in trockenem Zustande beständige Substanz geben, die für das entsprechende Hydrochinon angesprochen wird und mit Essigsäureanhydrid eine bei 168 — 169° siedende Acetylverbindung bilden soll. Weder das Hydrochinon, noch dessen Acetylderivat sind analysirt worden.

Pinner.

Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons von S. Levy und G. Schultz (*Ann.* 210, 133 — 164). Den von den Verfassern in *diesen Berichten* XIII, 1427 bereits kurz mitgetheilten Angaben aus der vorliegenden ausführlichen Abhandlung ist Folgendes hinzuzufügen. Die Darstellung des Monochlorhydrochinons geschieht am besten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine nicht zu verdünnte Lösung von Chinon in Chloroform. Das reine Chlorhydrochinon schmilzt bei 106° und siedet fast unzersetzt bei 263°, ist sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether, sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Chloroform löslich und krystallisirt in monosymmetrischen Blättchen [$a : b : c = 2.7675 : 1 : 2.3092$, $\beta = 62^{\circ}3'$; beobachtete Formen: $0P(001)$, $\infty P\infty(100)$, $-P(111)$]. Mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 130° erhitzt liefert es ein gechlortes Chinizarin, welches auch in kochendem Alkohol unlöslich ist und aus Benzol in rothen, haarfeinen Nadeln krystallisirt. Versuche zur Darstellung von Jod-, Cyan- und Fluorhydrochinon aus Chinon und den drei Wasserstoffsäuren führten ebenso wie der Versuch, Jodchinon durch Einwirkung von Jod und Jodsäure oder Jod und Quecksilberoxyd auf Chinon zu erzeugen, zu negativen Resultaten. — Das α -Dichlorhydrochinon schmilzt bei 166°, sein Diacetat bildet weisse, bei 141° schmelzende, leicht in Aether und in kochendem Alkohol lösliche, monosymmetrische Nadeln, sein Dibenzoat feine, bei 185° schmelzende Nadeln. Das α -Dichlorchinon schmilzt bei 159° und hat, dasselbe Dichlorchinon durch Oxydation des Amidoparadichlorbenzols

entsteht, die Constitution $C_6H_2O_2Cl_2$. Das bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tribromphenol zuweilen entstehende Dibromchinon bildet bei 122^0 schmelzende, gelbe, glänzende Blättchen, die an der Luft bald matt werden und nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether sich lösen. Trichlorbromhydrochinon, aus Trichlorchinon durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet weisse, bei 229^0 schmelzende, monosymmetrische Krystalle, die dem Tetrachlorhydrochinon isomorph sind, und liefert bei der Oxydation das von Benedikt (vergl. *diese Berichte* XIII, 2085) beschriebene Trichlorbromchinon, welches in gelben, dem Chloranil isomorphen Blättchen krystallisiert, bei ca. 160^0 sublimiert, in hoher Temperatur schmilzt und beim Behandeln mit Kalilauge in die von Krause (*diese Berichte* XII, 53) entdeckte Chlorbromanilsäure übergeht.

Pinner.

Ueber einige Derivate des Pyrocolls von G. L. Ciamician und L. Danesi (*Gazz. chim.* 1881, 330—332). Die Verfasser hoffen, aus dem Pyrocoll (s. *diese Berichte* XIV, 1108) zu einer Bromcarboxypyrrolsäure, weiter zu einem Brompyrrol und von diesem zu einem Methylpyrrol zu gelangen, welches dann mit den Homopyrrolen des Dippel'schen Oeles verglichen werden könnte. Einstweilen haben sie nun das Monobrompyrocoll dargestellt, indem sie die Bromirung in geschlossenen Röhren bei 120^0 ausführten, den Röhreninhalt mit Wasser mischten, den erhaltenen Niederschlag in Essigsäure lösten, die Lösung mit Thierkohle entfärbten, mit Wasser ausfällten und aus dem so erhaltenen Gemenge von Bromkörpern das leichter flüchtige Monobrompyrocoll durch fraktionirte Sublimation gewannen. Bibrompyrocoll blieb als schwerer flüchtige Substanz im Rückstand. Das Monobrompyrocoll, $C_{10}H_5BrN_2O_2$, bildet schwach gelbliche, fast farblose Schüppchen von Perlmutterglanz, die sich in Aether und Eisessig leicht lösen und bei $190 - 192^0$ schmelzen. Dem Pyrocoll schreiben die Verfasser die Formel $C_4H_3N \cdot (CO)_2 \cdot C_4H_3N$ zu.

Mylius.

Ueber β -Lutidin von C. Gr. Williams (*Chem. News* 44, 307 bis 309). Nachdem der Verfasser daran erinnert hat, dass die Beschreibung des β -Lutidins von ihm (*Trans. roy. soc. Edinburgh* 1855 und *Royal soc.* XIII, 305) gegeben worden sei, und Oechsner de Coninck im Jahre 1880 dieselbe wiederholt habe (*diese Berichte* XIII, 1996) und nachdem er darauf hingewiesen hat, dass eine von Boutlerow und Wischnegradsky unter den Produkten der trocknen Destillation des Cinchonins mit Alkalien aufgefundenen, bei 166^0 siedende Base β -Lutidin sei, macht er über Letzteres noch folgende Mittheilungen. β -Lutidin polymerisirt sich beim Erwärmen mit Natrium ebenso wie Chinolin. Das hierbei zu erwartende β -Dilutidin wurde

zwar nicht rein erhalten, aber es konnten Platinsalze dargestellt werden, welche einen dem Salze des β -Lulitidins entsprechenden Platingehalt besaßen. Mit Silbernitrat giebt β -Lulitidin die Verbindung $3(C_7H_9N)AgNO_3$. Salzsaurer β -Lulitidin und Uranylchlorid verbinden sich zu $2(C_7H_9NHCl) \cdot U_2O_2Cl_2$, schwefelsaurer β -Lulitidin und Uranylsulfat zu $2(C_7H_9N)U_2SO_4 \cdot U_2O_2(SO_4)_3$. β -Lulitidinpikrat bildet gelbe Nadeln. Durch Einwirkung von Chlor und Jod bei 100° auf β -Lulitidin scheint Trichlor- β -Lulitidin zu entstehen.

Mylius.

Ueber Verbindungen von Kohlehydraten mit Alkalien von Th. Pfeiffer und B. Tollens (*Ann.* 210, 285—309). Um Anhaltspunkte zur Feststellung der Molekulargrösse der zur Stärkegruppe gehörenden Kohlehydrate zu gewinnen, haben Verfasser die Natrium- und Kaliumverbindungen der Stärke selbst, ferner des Amylodextrins, Inulins und Dextrins dargestellt. Setzt man zu mit Wasser angerührter Stärke Natronlauge, so erhält man, wie schon Béchamp gefunden hat, eine durchsichtige Gallerte und auf Zusatz von Alkohol Abscheidung eines zähen Körpers, der bei wiederholtem Verreiben mit Alkohol, schliesslich mit Aether allmählich körnig und pulverig wird. Diese Verbindung ist amorph, von alkalischer Reaktion, in kaltem Wasser löslich und giebt mit Jod und etwas Säure sofort die blaue Jodstärkereaktion. Sie zersetzt sich schon bei wiederholtem Lösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol, so dass ihr Natriumgehalt beständig sinkt (bei einem Versuch, wobei das Lösen stets in möglichst wenig Wasser erfolgte, wurde nach siebenfachem Lösen und Fällen nur noch 1.4 pCt. Na gefunden), andererseits schliesst die direkt gefällte Verbindung überschüssiges Natriumhydrat ein, welches durch Auswaschen mit Alkohol nicht entfernt werden kann. Verfasser haben daher angenommen, dass sie bei zweimaligem Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol zu einer nahezu reinen Verbindung gelangen, weil sie dabei die übereinstimmendsten Resultate erhielten. Die Verbindung zieht sehr leicht Kohlensäure an und es muss daher der Zutritt von kohlensäurehaltiger Luft bei ihrer Darstellung möglichst vermieden werden. Die Zusammensetzung der Verbindung deutet auf die Formeln $C_{24}H_{39}NaO_{20}$ oder $C_{24}H_{41}NaO_{21}$. Der in gleicher Weise dargestellten Kaliumverbindung entspricht am besten die Formel $C_{24}H_{41}KO_{21}$. — In gleicher Weise haben die Verfasser aus Rohrzucker durch Zusatz von Natriumalkoholat zu dessen wässriger Lösung, Fällen mit Alkohol und wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol das weniger zersetzliche Rohrzuckernatrium dargestellt und dessen Zusammensetzung als am meisten der Formel $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ entsprechend gefunden. — Ferner wurde nach der Methode von Nägeli (*Ann.* 173, 218) durch Zusammenstellenlassen von Stärke mit 12procentiger Natronlauge das Amylodextrin dargestellt, nach verschiedenen Methoden, ausser der von Nägeli angegebenen noch durch

Diffusion in Alkohol, durch Ausfrierenlassen seiner Lösung u. s. w., zum Krystallisiren zu bringen versucht und aus den verschiedenen Präparaten die Natriumverbindung dargestellt. Es ergaben aber die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Amylodextrinpräparate so verschiedene Natriumverbindungen, dass aus dem Gehalt an Natrium ein Schluss auf die Molekulargrösse des Amylodextrins nicht gezogen werden konnte. — Dextrin, nach O'Sullivan's Vorschrift aus Stärke und Malz bei 65° dargestellt, liefert eine Natriumverbindung $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ und eine Kaliumverbindung $C_{12}H_{19}O_{10}K$, (wenn beide nur über Schwefelsäure getrocknet wurden.) Endlich lieferte das Inulin eine Natriumverbindung, der am besten die Formel $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ entspricht, während dessen Kaliumverbindung weit mehr Kalium enthält, als diese Formel voraussetzt.

Pinner.

Jodwismuthverbindungen organischer Basen von K. Kraut (*Ann.* 210, 310 — 327). Verfasser hat aus einer grösseren Zahl von Basen die Niederschläge, welche sie in jodwasserstoffsaurer Lösung mit Jodwismuthkalium geben, untersuchen lassen. Das Jodwismuthkalium war bereitet worden durch Auflösen von 80 g *Magisterium Bismuthi* in 200 ccm Salpetersäure ($d = 1.18$), Eingiessen dieser Lösung in eine Auflösung von 272 g Jodkalium in möglichst wenig Wasser, starkes Abkühlen der Lösung, um einen grossen Theil des Salpeters ausfrieren zu lassen und Auffüllen der abgegossenen Flüssigkeit zu einem Liter. Die Flüssigkeit muss im Dunkeln aufbewahrt werden. Die theils amorphen, theils krystallinischen Niederschläge wechseln in ihrer Zusammensetzung je nach dem Mengenverhältniss der angewandten Componenten und zersetzen sich fast stets beim Auswaschen mit Wasser unter Bildung von Wismuthoxyjodid, erleiden dagegen durch Alkohol keine oder geringe Zersetzung.

Methylamin. Lässt man die Wismuthlösung zu überschüssigem Methylaminjodhydrat fliessen, so erhält man die Verbindung $5(CH_3NH_2 \cdot HJ) \cdot 3BiJ_3$ als mikrokrySTALLINISCHEN, zinnberrothen Niederschlag. Dagegen entsteht beim Zutropfen der Methylaminsalzlösung zur Wismuthlösung die Verbindung $3(CH_3NH_2 \cdot HJ) \cdot 2BiJ_3$. Dimethylamin liefert, wenn es im Ueberschuss vorhanden ist, die Verbindung $5[(CH_3)_2NH \cdot HJ] \cdot 3BiJ_3$. Ist dagegen die Wismuthlösung im Ueberschuss, so erhält man $3[(CH_3)_2NH \cdot HJ] \cdot 2BiJ_3$. Ausserdem können noch andere Verbindungen mit geringerem Dimethylamingehalt durch Waschen der Fällung mit Weingeist gewonnen werden. Dasselbe Verhalten zeigt Trimethylamin, welches sowohl die Verbindung $5[(CH_3)_3NHJ] \cdot 3BiJ_3$ als $3[(CH_3)_3NHJ] \cdot 2BiJ_3$ in carminrothen Krystallen liefert. Tetramethylammoniumjodid giebt nur die Verbindung $3[(CH_3)_4NJ] \cdot 2BiJ_3$ als amorphes, zinnberrothen Niederschlag. Triäthylamin giebt die Verbindung $(C_2H_5)_3NHJ \cdot BiJ_3$ in scharlachrothen, flächenreichen, kurzen Prismen. Diäthyl-

glycocolläther giebt einen theerartigen Niederschlag, der aus jodwasserstoffhaltigem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt und $3 [\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HJ}] \cdot 2 \text{BiJ}_3$ zusammengesetzt ist. Triäthylglycocoll giebt ebenfalls eine theerartige Fällung, die aus Weingeist in hochorange gelben, matten, rechtwinkligen Tafeln krystallisirt: $3 [\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot \text{CO}_2\text{H}] \cdot 2 \text{BiJ}_3$, während aus der Mutterlauge die Verbindung $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{BiJ}_3$ in haarförmigen, glänzenden Krystallen anschießt. Trimethylglycocoll giebt eine Verbindung in haarförmigen Krystallen, der die Zusammensetzung $4 [\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CO}_2] \cdot 3 \text{HJ} \cdot 2 \text{BiJ}_3$ zukommen soll. Piperidin giebt einen braunen Niederschlag, der aus Weingeist in metallglänzenden Blättchen krystallisirt: $3 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot 2 \text{BiJ}_3$. Acetyl-piperidin giebt die aus Weingeist in carminrothen Krystallen zu erhaltende Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{HJ} \cdot \text{BiJ}_3$. Triäthylsulfinjodid liefert bei überschüssig verwendeter Base die schon durch Weingeist leicht zersetzliche, mikrokrystallinische, orange gelbe Verbindung $3 [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}] \cdot 2 \text{BiJ}_3$, bei Anwendung genau äquivalenter Mengen die aus Weingeist umzukrystallisirende carminrothe Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ} \cdot \text{BiJ}_3$, endlich bei überschüssig angewendetem Fällungsmittel die gleichfalls carminrothe Verbindung $2 [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}] \cdot 3 \text{BiJ}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Anilin liefert nur die eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{BiJ}_3$ als dunkelrothen, krystallinischen Niederschlag, ebenso Metatoluidin und Paratoluidin $\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{BiJ}_3$. Dimethylanilin endlich liefert bei Anwendung überschüssiger Base die Verbindung $2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HJ}] \cdot \text{BiJ}_3$, die beim Umkrystallisiren aus Weingeist übergeht in $4 [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HJ}] \cdot 3 \text{BiJ}_3$, bei anhaltendem Auswaschen mit 15procentigem Weingeist aber in $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{BiJ}_3$. Bei Anwendung gleicher Moleküle von Base und Wismuthsalz erhält man die Verbindung $3 [(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HJ})] \cdot 2 \text{BiJ}_3$, bei überschüssigem Wismuthsalz $6 [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HJ}] \cdot 5 \text{BiJ}_3$. Pinner.

Zur Kenntniss des Morphins von E. v. Gerichten und Hugo Schrötter (*Ann.* 210, 396). Erhitzt man Morphin mit der 10fachen Menge Zinkstaub in einem Verbrennungsrohr möglichst rasch, so entweicht viel Ammoniak und Trimethylamin, und es destillirt eine dicke, braune Flüssigkeit, welche der Hauptmenge nach aus Phenanthren, ferner aus Pyrrol, Pyridin, anscheinend Chinolin und in geringer Menge aus einer Base besteht, welche als Phenanthrenchinolin, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$, (nach einer Platinbestimmung) angesprochen wird. Das Destillat wurde nämlich in Aether gelöst, die Lösung mit Salzsäure ausgeschüttelt, nach Verjagung des Aethers mit Wasserdämpfen destillirt und so der Kohlenwasserstoff isolirt, welcher durch Ueberführung in sein Chinon und in Diphensäure als Phenanthren erkannt wurde. Die salzsaure Lösung der Basen wurde eingeeengt, alkalisch gemacht und im Dampfstrom destillirt, wobei zuerst Trimethylamin und Pyridin,

schliesslich Phenanthrenchinolin übergang. Letzteres ist leicht in Alkohol, Aether etc. mit intensiv blaugrüner Fluorescenz löslich, sein Chlorhydrat besitzt in verdünnter Lösung intensiv grüne Fluorescenz.

Pinner.

Ungefähre Analyse der Frucht von *Omphalocarpum Proccera*, von W. A. H. Naylor (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 598, S. 477). Ausser Kautschuk, Harz, Glycose, Fett und anderen, allgemein verbreiteten Pflanzenbestandtheilen, wurde ein saponinartiges Glycosid gefunden, das durch seine Löslichkeit in Alkohol sich noch mehr dem Mesesin als dem Saponin ähnlich erwies, und *Omphalocarpin*, welches stickstofffreie, in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwer, in Aether und Chloroform leicht lösliche, bei 130° ohne Schmelzung zersetzbare, nicht glycosidische, mit Schwefelsäure eine purpurrothe Lösung liefernde Krystalle bildet.

Mylius.

Phytolacca dioica von Ballant (*J. Pharm. Chim.* [5] 4, 232 bis 234 nach *Chem. soc.* 1881, II, 1151). In 100 Theilen von dem Saft der Früchte genannter Pflanze ist enthalten: 0.45 Chlorophyll, Wachs u. s. w., 3.2 reducirender, 11.2 nicht reducirender Zucker, 2.6 organische Säure, 4.4 Gummi, 0.89 Albuminkörper, 1.86 unorganische Salze.

Mylius.

Aspidium rigidum enthält nach W. J. Bowman (*Pharm. J. trans.* [3] 12, 263—264 nach *Chem. soc.* 1881, II, 1152) in seinem Rhizom Filixsäure, Fett, Gerbstoff, Glycose, Gummi, Pectin und Stärke.

Mylius.

Ueber die wirksamen Bestandtheile des Podophyllins von Valerian Podwyssotzki (*Pharm. Zeitschr. Russl.* 1881. No. 12, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50). Aus dem Podophyllin des Handels hat der Verfasser nachstehende Bestandtheile abgetrennt:

Pikropodophyllin. Seidenartige, zarte Krystalle von 200 bis 210° Schmelzpunkt, welche sich leicht in Chloroform, Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in Spiritus von 50—75 pCt., nicht in Wasser, Terpenthinöl und Petroleumäther lösen. Beim Verdampfen der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung verwandelt es sich in eine Säure. Es besitzt die Wirkungen des Podophyllins. Zusammengesetzt ist es aus 67.71 pCt. Kohlenstoff, 5.31 pCt. Wasserstoff und 26.98 pCt. Sauerstoff.

Podophyllotoxin löst sich in heissem Wasser und schwachem Spiritus, Chloroform und Aether, nicht in Petroleumäther. Beim Erkalten seiner wässrigen Lösung wird es als Flocken, beim Verdünnen der alkoholischen Lösung in Pulverform ausgeschieden. Krystallisiert ist es nicht zu erhalten. Es hat saure Reaktion auf Pflanzenfarben und zerfällt mit Alkalien und Erdalkalien in Pikropodophyllin und Pikropodophyllinsäure. Das Podophyllotoxin ist der Hauptträger der physiologischen Wirkungen des Podophyllins. Es wirkt

stärker als das Pikropodophyllin, weil es leichter löslich ist als dieses. Zusammensetzung: 67.62 pCt. C, 7.46 pCt. H, 24.92 pCt. O.

Die Pikropodophyllinsäure ist harzartig, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aether, etwas in heissem, nicht in kaltem Wasser, ist vollkommen wirkungslos auf den thierischen Körper, löst sehr leicht Pikropodophyllin, von dem sie daher schwierig zu trennen ist, und bildet sich durch Zersetzung des Podophyllotoxins durch Alkalien unter Abscheidung von Pikropodophyllin.

Podophylloquercetin krystallisirt in kurzen, gelben Nadeln mit Metallglanz, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und Chloroform, in Alkalien mit gelber Farbe, wird an der Luft allmählich grün, schmilzt bei 247—250° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung, färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün, wird aus den Lösungen durch Bleiacetat orangegelb gefällt und verhält sich überhaupt dem Quercetin von Hlasiwetz ähnlich. Es enthält 59.37 C und 4.01 H.

Podophyllinsäure ist die schon lange bekannte, braune, harzartige, in Alkohol und Chloroform lösliche, in Aether, Wasser und Petroleumäther unlösliche, im Podophyllin enthaltene Masse, welcher keine physiologischen Wirkungen zukommen. Ausserdem wurde Oel und ein cholesterinartiger Körper gefunden.

Um das Podophyllotoxin darzustellen, wird Podophyllumwurzel mit Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur erschöpft, der Destillationsrückstand des Auszuges mit 2 Volumen absoluten Aethers gemischt, wodurch Podophyllinsäure ausfällt, mit der zwanzigfachen Menge Petroleumäther versetzt, das ausgefallene Podophyllotoxin bei 35° getrocknet, in der geringsten Menge Chloroform gelöst und abermals mit Petroleumäther gefällt. Aehnlich kann das Podophyllotoxin aus dem käuflichen Podophyllin gewonnen werden, wird jedoch dann nicht von gleicher Reinheit erhalten. — Zur Darstellung des Pikropodophyllins bedient man sich des Chloroformauszuges aus Podophyllumwurzel oder käuflichem Podophyllin. Derselbe wird eingedampft, mit Petroleumäther ausgekocht, in Alkohol gelöst, mit Kalkhydrat im grossen Ueberschuss gemischt, zur Trockne verdampft, der zerriebene Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und aus dem Filtrat durch Concentriren oder Wasserzusatz das Pikropodophyllin abgeschieden. Um es zu reinigen, wird es mit 50procentigem Spiritus, welchem etwas Ammoniak zugesetzt ist, gewaschen. — Schliesslich werden ausser der auf die oben angegebenen Eigenschaften gegründete Darstellung des Podophylloquercetins noch viele Einzelheiten über die physiologischen Wirkungen und die Art der Verwendung mitgetheilt, welche im Original eingesehen werden müssen.

Mylius.

Zur Pikrotoxinfrage von L. Barth und M. Kretschy (*Monatsh. f. Chem.* 1881, 796—810). Gegen die Behauptungen von

Paterno und Oglialoro (*diese Berichte* XIV, 539), dass das Pikrotin (Barth und Kretschy) nicht $C_{25}H_{30}O_{12}$, sondern $C_{15}H_{18}O_7$, und das (alte) Pikrotoxin keine Mischung, sondern eine Verbindung von Pikrotin und Pikrotoxinin, $\begin{matrix} C_{15}H_{17}O_6 \\ C_{15}H_{17}O_6 \end{matrix} > O$, sei, halten die Verfasser die Zuverlässigkeit ihrer Versuche und die Richtigkeit ihrer Folgerungen aufrecht. Sie betonen, dass es richtig sei, die Analysen so auszuwählen, wie sie gethan, dass ihr Pikrotin rein gewesen sein müsse, weil es nicht giftig wirke, das Pikrotin von Paterno und Oglialoro aber nicht rein gewesen sein könne, weil es, verunreinigt durch Pikrotoxin, erhebliche Giftigkeit besessen habe (nach Chirone Vincenzo, *Ricerche sperimentali sulla azione biologica della Picrotina*, 1880). Gleich unreine Präparate (von gleichem Kohlenstoffgehalt) wie die von Paterno und Oglialoro besaßen in der That giftige Wirkungen. Die Bildung von Pikrotoxin, dem Polymeren des (neuen) Pikrotoxins, aus dem Pikrotin von Paterno und Oglialoro hänge mit der Verunreinigung zusammen. Dass die von ihnen analysirten Körper rein, daher auch die von ihnen ermittelte Zusammensetzung die richtige sei, ergebe sich auch daraus, dass weder Pikrotin, noch das neue Pikrotoxin mit Krystallwasser krystallisiren, so lange sie, nach ihrer Ansicht, unrein seien. Der Schmelzpunkt komme, um die Reinheit der Substanzen zu erweisen, im vorliegenden Falle gar nicht in Betracht, da derselbe bei jedem der beiden Bestandtheile durch Verunreinigung mit dem anderen in ganz verschiedener Weise beeinflusst werde. Versuche, die von ihnen gegebenen Formeln durch Darstellung von Derivaten zu stützen, haben die Verfasser, doch vergebens ausgeführt. Auch die Arbeit von Schmidt und Löwenhardt (*diese Berichte* XIV, 817) wird in den Bereich der Polemik gezogen.

Mylius.

Ein eigenthümliches Alkaloïd aus der Rinde der *Cinchona cuprea* von B. H. Paul und A. J. Cownley (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 599, S. 497). In der Rinde der *Cinchona cuprea* haben die Verfasser bei Gelegenheit der Chininfabrikation ein Alkaloïd gefunden, welches in Aether schwer löslich ist, aus dieser Lösung in dünnen Blättchen, auch in Nadeln krystallisirt, ein schwerlösliches, in Nadeln krystallisirendes Sulfat und ein schwerlösliches Tartrat liefert.

Ein neues Chinsalkaloïd fand auch W. G. Whiffen (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 599, S. 497) in der Rinde von *Cinchona cuprea* (siehe vorstehendes Referat). Er beschreibt es wie oben geschehen und theilt ausserdem mit, dass es leicht löslich ist in verdünntem Ammoniak, dass es mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali eine grüne Lösung giebt, das Sulfat sich leichter als Chininsulfat, aber schwerer als das Cinchonidinsalz löst, die Lösungen die grüne Chininreaktion mit Chlor und Ammoniak geben, dass die sauren Lösungen flouoresciren und endlich die specifische

Drehung $[\alpha]_D = 221^0$ beträgt. Wegen dieser bedeutenden Wirkung auf das polarisirte Licht nennt der Verfasser die Base Ultrachinin.

Mylius.

Notiz über eine Verbindung von Chinin und Chinidin von C. H. Wood und E. L. Barret (*Chem. News* 45, 6). Die Verfasser theilen, angeregt durch die vorstehend referirten Abhandlungen mit, dass sie in der *Cinchona cuprea*, trotzdem sie einige Hundert Muster der Rinde untersucht hätten, kein neues Alkaloïd finden könnten. Die von ihnen untersuchten Rinden enthielten neben Chinin ausnehmend viel Chinidin. Beide Alkaloïde bildeten eine Verbindung zu gleichen Molekülen, welche, schwerer löslich in Aether als jeder der beiden Bestandtheile, auskrystallisiren, wenn man 1 Theil Chinin in 30—40 Theilen Aether löst und hierauf soviel einer gesättigten, ätherischen Chinidinlösung zugefügt, als 1 Theil der Base entspricht. 100 Theile Aether lösen 0.5 Theile dieser Verbindung. Die darin enthaltenen Basen lassen sich als Sulfate durch Krystallisation trennen. Dadurch wollen die Verfasser aber die Existenz der neuen Base nicht bestreiten (*Chem. News* 45, 33).

Mylius.

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatriumglycerat von W. F. Loebisch und A. Looss (*Monatsh. für Chem.* 2, 782—795). Um mittelst der Berthelot'schen Synthese der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Kaliumhydrat, welche von Geuther zur Synthese höherer Fettsäuren aus den Natriumalkoholaten benutzt worden ist (vergl. *diese Berichte* XIII, 1356) Dioxybuttersäure gemäss der Gleichung $C_3H_7O_3Na + CO = C_4H_7O_4Na$ darzustellen, haben die Verf. Kohlenoxyd auf Natriumglycerat, welches sie nach der Methode von Letts (*diese Berichte* V, 259) aus Natriumäthylat und Glycerin bereitet und durch Erhitzen auf 250^0 völlig alkoholfrei gemacht hatten bei 180^0 einwirken lassen und dabei als Hauptprodukt Isopropylglycol, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, daneben in geringer Menge Methylalkohol, Kohlensäure, Ameisensäure und Normalbuttersäure erhalten. Es entstehen demnach im Grossen und Ganzen dieselben Produkte, wie bei der trockenen Destillation des Natriumglycerats oder auch des Glycerins mit Natriumhydrat (vergl. Bêlohoubek, *diese Berichte* XII, 1872).

Pinner.

Darstellung des Dinatriumglycerates von W. F. Loebisch und A. Looss (*Monatsh. für Chem.* 2, 842). Verfasser haben auf folgendem Wege das Dinatriumglycerat dargestellt. Unter absolutem Alkohol fein zerriebenes Natriumglycerat wird mit der berechneten Menge Natriumäthylat mehrere Stunden am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom gekocht und schliesslich im Wasserstoffstrom auf 180^0 erhitzt, um die letzten Alkoholreste zu verjagen. Es bildet eine weisse, äusserst leicht und unter Erwärmung zerfliessliche Masse.

Pinner.

Ueber weitere Fälle von Synthesen der Sulphydantoïne mittelst Thioglycolsäure von Rud. Andreasch (*Monatsh. f. Chem.* 2, 775—781). Wie früher aus Thioglycolsäure und Cyanamid das Sulphydantoïn selbst, so hat Verfasser jetzt aus Thioglycolsäure und Phenylcyanamid das Phenylsulphydantoïn, $C(NH) \begin{matrix} \diagup N(C_6H_5) \cdot CO \\ \diagdown S \text{ --- --- } C H_2 \end{matrix}$

dargestellt und dasselbe mit dem von Meyer (*diese Berichte* X, 1965) aus Thioharnstoff und Chloracetanilid gewonnenen (Schmp. 178°) identisch gefunden. Ausserdem wurde noch aus Thioglycolsäure und Allylcyanamid das Allylsulphydantoïn dargestellt. Zur Vergleichung wurde daneben nach der gebräuchlichen Methode durch Erwärmen von Allylsulfobarnstoff mit Monochloressigsäure das Chlorhydrat des Allylsulphydantoïns, welches sternförmig gruppirte Prismen bildet, und daraus sowohl durch Silberoxyd, wie durch genaue Neutralisation mit Natronlauge das freie Allylsulphydantoïn bereitet und mit den nach der ersteren Methode gewonnenen identisch gefunden.

Pinner.

Wachs und butterartige Substanz vom Epicarpium der Olivenfrucht von E. Mingioli (*Gazz. chim.* 1881, 496—501). Aus dem ätherischen Auszuge des Epicarps der Olive fällt Schwefelkohlenstoff eine Masse, welche an heissen Alkohol eine beim Erkalten sich daraus pulvrig abscheidende Substanz abgibt, während ein Theil ungelöst bleibt. Der in Alkohol übergehende Theil ist ein in Aether, Chloroform, Benzol und Terpentinöl leicht, in Alkohol schwer lösliches, in Schwefelkohlenstoff unlösliches Wachs von 98—100° Schmelzpunkt, die zurückbleibende Substanz ein butterweiches, leicht verharzendes, in 300 Theilen Alkohol lösliches Fett.

Mylius.

Physiologische Chemie.

Untersuchungen zur Frage der Bildung von freiem Stickstoff im thierischen Organismus von Hans Leo (*Pflüger's Arch.* 26, 218—236). Leo untersuchte die Expiration von Kaninchen. Sie athmeten durch mit Kalilauge beschickte Ventile mittelst Trachealkanäle an einem von Pflüger construirten, im Original abgebildeten Apparat von kleinem Volum (unter 500 ccm), welcher mit reinem Sauerstoff gefüllt wurde. Die expirirten brennbaren Gase wurden in einem mit Kupferoxyd gefüllten Glasrohr verbrannt und die Verbrennungsprodukte in den Kaliventilen absorbirt. Aus dem am Schluss

der einige Stunden dauernden Versuche im Apparate befindlichen Stickstoff wurde eine Ausscheidung von 0.01 g N pro Kilo Thier in 24 Stunden berechnet, entsprechend ca. 0.55 pCt. des gesammten Eiweissumsatzes. Dieser niedrige Werth — $\frac{1}{12}$ des von Seegen und Nowak (*diese Berichte* XII, 1703) gefundenen — wurde erhalten, wenn durch geeignete Cautelen die Diffusion von N aus dem Darm von den freien Körperoberflächen u. s. w. möglichst beseitigt war.

Herter.

Zur Aufklärung gegen Prof. Carl von Voit von E. Pflüger (*Pflüger's Arch.* 26, 289—292). Betrifft das von von Voit in seinen Versuchen über das Stickstoffgleichgewicht angewandte Verfahren der Harnstofftitrirung, enthält auch kritische Bemerkungen zu einer Arbeit von Gruber (*Zeitschr. f. Biol.* 17, 78).

Herter.

Ueber das Schicksal des Kohlenoxydes bei der Entgiftung nach Kohlenoxydeinwirkung von Edwin Kreis (*Pflüger's Arch.* 26, 425 — 442). Das in das Blut aufgenommene Kohlenoxyd wird nach Cl. Bernard (*Leç. sur les subst. tox.*, Paris 1857, p. 157) und Gréhant (*Gaz. méd.* 1879, 472) durch die Lungen wieder ausgeschieden. Kreis konnte bei CO-vergifteten Fröschen in der Expirationsluft CO nicht mit Sicherheit constatiren, auch wurde von Kaninchen, denen CO subcutan injicirt wurde, kein Kohlenoxyd ausgeathmet, entsprechend der Angabe von Pokrowsky (*Virchow's Arch.* 30, 525), dagegen wurde nach Transfusion von CO-haltigem Blut — welche übrigens nicht schädlich wirkt — von Kaninchen $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ des eingeführten CO durch die Lungen ausgeschieden, und zwar in den ersten 2 bis 3 Stunden. Der Hauptmenge des aufgenommenen Kohlenoxyds entledigt sich der Organismus aber durch chemische Umwandlung des Giftes. Dafür sprechen Versuche, in denen Mäuse in einem 5 — 7 L haltenden Glaszylinder 2 bis 4 $\frac{1}{2}$ Tage in $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{3}$ pCt. CO-haltiger Luft lebten — die ausgeathmete Kohlensäure wurde durch Kali absorhirt — und 6.7 bis 8.7 ccm CO zum Verschwinden brachten; 100 Bienen lebten in $\frac{1}{3}$ pCt. CO-haltiger Luft 1 $\frac{1}{2}$ Tage und brachten 9.3 ccm Kohlenoxyd zum Verschwinden; ähnliches zeigten Versuche mit anderen Insecten. Das verschwundene CO geht in CO₂ über nach Pokrowsky (*l. c.*), welcher bei Kaninchen nach CO-Vergiftung vermehrte CO₂-Ausscheidung beobachtete. Kreis machte dieselbe Beobachtung an Fröschen und schliesst sich Pokrowsky's Anschauung an. — Die Bestimmung des CO in der Luft geschah durch Verbrennung zu CO₂ und Titrirung der letzteren nach Pettenkofer-Schulze. Zur Bestimmung im Blute wurde das CO durch Stickoxyd oder Luft ausgetrieben und wie oben titirt. Der spectroscopische Nachweis nach Hoppe-Seyler misslingt nach Kreis, wenn das Blut zu weniger als 47 — 49 pCt. mit CO gesättigt ist; er wandte eine 20 — 40fache

Verdünnung mit Wasser an. (Vgl. auch Masia, *Virchow's Arch.* **34**, 439).

Herter.

Ueber das Absterben pflanzlichen Plasmas unter verschiedenen Bedingungen von O. Loew und Th. Bokorny (*Pflüger's Arch.* **26**, 50 — 59). In Fortsetzung ihrer Untersuchungen, *diese Berichte* XIV, 2589, studirten Verfasser die Reduktion alkalischer Silberlösung (0.01 g AgNO_3 in 1 L aq. dest. + 5 ccm gesättigten Kalkwassers) durch Zellen von Algen, welche durch die verschiedensten Agentien zum Absterben gebracht waren. Das Protoplasma verlor die reducirende Wirkung nicht immer zugleich mit der sichtbaren Zerstörung der Struktur; inbezug auf die Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden; zu erwähnen ist hier noch, dass nach Verfassern auch alkalische Gold-, Platin- und Quecksilberlösungen durch lebendes Protoplasma reducirt werden, Palladium- und Osmiumlösungen nicht.

Herter.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Milch von L. Hermann (*Pflüger's Arch.* **26**, 442 — 444). Milch wird bei Filtration durch menschliche Ureter (Hoppe-Seyler, *Virchow's Arch.* **17**, 421, 1859) und Thoncyliner (Zahn, *Pflüger's Arch.* **2**, 598, 605, 1868 und Kehler, *Arch. f. Gynaek.* **2**, 5, 1871) fast ganz resp. ganz caseinfrei. Daraus kann nicht mit Sicherheit auf den ungelösten Zustand des Caseins in der Milch geschlossen werden, denn Versuche von Dupré zeigten, dass der blosse Zusatz von gepulverten Batterie-Thonzellen sowie von Thierkohle der Milch ebenfalls das Casein (zugleich mit Fett) entzieht.

Herter.

Ueber die Wirkung des Azobenzols auf den Thierkörper, sowie über einige Veränderungen des Blutfarbstoffs von L. Saarbach (*Med. Centralbl.* 1881, 705 — 708). Azobenzol bewirkt nach Baumann und Herter (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* **1**, 267) Hämoglobinarie, nach Saarbach enthält das Blut Methämoglobin bei wiederholter Darreichung kleiner Dosen. Da bei Nitrobenzolvergiftung dieselbe Erscheinung beobachtet wurde, so glaubt Saarbach den Uebergang von Azobenzol in Nitrobenzol annehmen zu dürfen, welchen er ausserhalb des Organismus durch Einleiten von Ozon in geschmolzenes Azobenzol herbeiführte. — Verfasser giebt Beschreibung und Abbildung der Spectralerscheinungen verschiedener Derivate des Blutfarbstoffs. Er studirte die Einwirkung von Kaliumchlorat (Marchand, *Virchow's Arch.* **57**, 488) und Schwefelammonium auf Blut, ferner die Reduktion der durch Nitroverbindungen aus Hämatin erzeugten Produkte, sowie der alkoholischen und wässrigen Lösungen von Kohlenoxyd-Hämatin (vgl. Popoff, *Med. Centralbl.* 1868, 657).

Herter.

Ueber die Oxydation des Phenols beim Pferde etc. von Immanuel Munk im Verein mit König, Ludewig und Straube

(*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 460 — 465). Beim Hunde können nach Tauber (*diese Berichte* XII, 699), Schaffer (*l. c.* XI, 2143), Auerbach (*Virchow's Arch.* 77, 226, 1879) bei Einfuhr von Phenol 30.5 — 62.3 pCt. desselben, je nach der Grösse der Dosen, aus dem Harn wiedergewonnen werden. Pferde sind nach Munk weniger empfindlich gegen Phenol als Hunde. (Vgl. Munk und Tereg, *Du Bois-Reymond's Arch.* 1880, Suppl.-Bd., S. 18). Einem Pferd von 350 kg konnten 20 — 40 g ohne Schaden gegeben werden; im Harn erschienen davon — neben der normalen Phenolmenge von 3.5—7.3 g pro die — 46 bis 53.3 pCt. Bei Zugabe von 50 — 75 g Salzsäure (spec. Gew. 1.124) fanden sich 58.8 pCt. des eingeführten Phenols im Harn wieder, nach dem Weglassen der Säure nur noch 45.8 pCt. Verfasser schliesst daraus, dass durch Herabsetzung der Alkalescenz der Gewebe beim Pferd resp. bei Herbivoren die Oxydationsprocesse beeinträchtigt werden. Da nun Auerbach (*l. c.*) bei Hunden dieselbe Wirkung nach Zufuhr von Natriumcarbonat beobachtete, so sieht Verfasser hierin einen Beweis für eine principielle Verschiedenheit des Stoffwechsels bei Carnivoren und Herbivoren.

Herter.

Untersuchung über Einfluss der Muskelarbeit auf Zucker- und Harnstoffausscheidung im Diabetes mellitus von Hermann Oppenheim (*Pflüger's Arch.* 26, 259 — 263). Eine Diabeteskranke der schweren Form schied bei gleichmässiger kohlehydratarmer Diät an Ruhetagen täglich über 200 g Zucker im Harn aus, neben 46.5 bis 69.5 g Harnstoff, nach Liebig-Pflüger titirt; die Ausfuhr an Stickstoff und an Wasser überstieg die Einfuhr. An Arbeitstagen (Wasserpumpen) war die Zuckerausscheidung nicht wesentlich beeinflusst, die Harnstoffausscheidung erschien gesteigert: 59.4 — 79.0 g pro die. Ein Theil der Bestimmungen wurde von Antweiler ausgeführt.

Herter.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Kohlensäureausscheidung und die Lebensfähigkeit der Frösche in sauerstoffloser Luft von Hermann Aubert (*Pflüger's Arch.* 26, 293 bis 323). Im Anschluss an Pflüger's Untersuchungen (*l. c.* 10, 314, 1875 und 14, 73, 1877) stellte Aubert Versuche an Fröschen an, welche in sauerstofffreiem Stickstoff unter einer Glasglocke über Quecksilber abgeschlossen waren. Die ausgeschiedene Kohlensäure, welche sich in der Glocke zu 0.5 pCt., höchstens zu 1.3 pCt. anhäuften, wurde schliesslich durch Titriren nach Pettenkofer's Verfahren mit den Modifikationen von F. Schulze (H. Aubert. *l. c.* 6, 541, 1872) bestimmt. Vorversuche mit atmosphärischer Luft (Tabelle I, p. 298) zeigten die Zunahme der Kohlensäureausscheidung mit ansteigender Temperatur (Moleschott, *Unters. z. Naturl.* 2, 315, 1857, Hugo Schulz, *Pflüger's Arch.* 14, 78, 1877). In Aubert's Versuchen stieg die Kohlensäure von 17 mg pro kg und Stunde bei 15° auf 160 mg

bei 27° ($Q = \frac{17}{1.5} = 10.1$; $Q = \frac{160}{27} = 6$). Der grosse Einfluss, welchen Körperbewegungen der Thiere auf die CO₂-Ausscheidung ausüben, lassen die Einwirkung der Temperatur nicht ganz rein hervortreten. In sauerstofffreier Luft (durch Schütteln mit schwefelsaurem Manganoxydul und concentrirter Natronlauge sowie mit pyrogallussaurem Kali hergestellt) war zunächst die CO₂-abgabe nicht geringer als in atmosphärischer Luft (Tab. IV, p. 306); sie stieg von 36 mg bei 3.6° auf 180 mg bei 19.5°. Die gesammten Lebensthätigkeiten gingen in Temperaturen unter 15° Stunden bis Tage lang in O-freiem Gas unbehindert vor sich. Je höher die Temperatur, um so eher erlischt die Bewegungsfähigkeit und damit die CO₂-Ausscheidung, bei Temperaturen über 25° binnen einer halben Stunde. Länger fortgesetzte Versuche (Tab. V, p. 309) zeigten, dass innerhalb gewisser Grenzen bis zum Eintritt des scheinotoden Zustandes annähernd gleiche absolute Mengen CO₂ in O-freiem Gas ausgeschieden werden; es scheint also im Organismus ein bestimmter Vorrath von Verbindungen aufgespeichert zu sein, welcher zur Bestreitung des Aufwandes für die animalen Funktionen dient, und dessen Verbrauch von der Höhe der Temperatur beeinflusst wird, aber von der Sauerstoffaufnahme unabhängig ist.

Herter.

Untersuchungen über die Gase der Lebergalle von J. J. Charles (*Pflüger's Arch.* 26, 201—218). In Ergänzung der Untersuchungen von Pflüger (*l. c.* 2, 156) und Bogoljubow (*Med. Centralbl.* 1869, 657), welche sich fast nur auf Blasengalle bezogen, arbeitete Verfasser an der aus temporären Fisteln gewonnenen Lebergalle. Er fand bei Kaninchen O + N: 0.98 — 1.43 pCt. — darin nur Spuren O nach Pflüger und Hoppe-Seyler —, CO₂: 102.37 — 111.66 pCt.; bei Hunden O + N: 0.97 — 1.74 pCt., CO₂: 46.55 — 100.15 pCt. (die Werthe auf 1 m Druck bezogen). Es scheint sich Bogoljubow's Ansicht zu bestätigen, dass die Lebergalle reicher an CO₂ ist als die Blasengalle.

Herter.

Erklärung von S. Wolffberg (*Pflüger's Arch.* 26, 479 — 480), **Antwort darauf** von E. Pflüger (*l. c.* 481—482). Betrifft die Geschichte der Lehre vom thierischen Stoffwechsel in seinen Beziehungen zur physiologischen Oxydation.

Herter.

Zur Chemie der Blutkörperchen von L. Wooldridge (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 387 — 411).

I. Das Stroma der Blutscheibe. Nach Auflösung des Häoglobins der rothen Blutkörperchen hinterbleibt das »Stroma« derselben als farblose Scheibe. In diesen nach Wooldridge's Verfahren isolirten Scheiben fand sich Cholesterin, Lecithin, Paraglobulin (fällbar durch NaCl und MgSO₄, in 5procentiger NaCl-Lösung bei 66 — 70°

gerinnend) und eine Verbindung eines Eiweisskörpers mit einer Nucleinartigen Substanz.

II. Quantitative Bestimmung der farblosen Blutkörperchen gelingt nach Wooldridge durch Auffangen des frischen Blutes im gleichen Volum halbgesättigter $MgSO_4$ -Lösung (zur Verhinderung der Gerinnung), Auflösung des Hämoglobins durch Aetherzusatz und Wägen der durch Centrifugiren und Auswaschen mit ätherhaltigem Wasser isolirten farblosen Körperchen. In 100 ccm Hundeblood wurden so 0.39—0.83 g Leucocyten gefunden; das defibrinirte Blut lieferte nur 0.11—0.45 g, eine Bestätigung der Lehre, dass dieselben Material zur Fibrinbildung liefern. Pepton, Hunden in das Blut gespritzt, verschwindet schnell aus dem Plasma (Schmidt-Mülheim, *diese Berichte* XIII, 934, Fano, *l. c.* XIV, 2698). Wooldridge fand in solchem »Peptonblut« ein grösseres Gewicht farbloser Zellen als in normalem (im Verhältniss von 0.46 g zu 0.59 resp. von 0.39 zu 0.57 g), bestätigte also die Vermuthung Fano's, dass eingespritztes Pepton von den Leucocyten aufgenommen wird.

III. Die Umformung farbloser Zellen in Faserstoff. Die durch Auskneten von Lymphdrüsen mit 0.5 pCt. NaCl-Lösung gewonnenen und durch Centrifugiren gereinigten Lymphzellen geben ein Gerinnsel auf Zusatz von Salz, von Wasser, sowie auch von »Peptonblut«, nicht von normalem Blutserum; das erhaltene Fibrin quillt nicht in 0.2 pCt. HCl wie das gewöhnliche. Zum Produkt dieser Gerinnung scheint das Plasma kein Material zu liefern. Einspritzung von Lymphzellen in das circulirende Blut verursacht keine Fibrinbildung.

Hertel.

Ueber die antiseptischen Eigenschaften der Zimmtsäure von J. B. Barnes (*Pharm. journ. trans.* 1881, No. 598, S. 477). Die vom Verfasser angestellten Versuche bestätigen die antiseptische Wirksamkeit der Zimmtsäure, welche durch Untersuchungen von Fleck bereits bekannt geworden war, lassen aber Vergleiche mit andern Desinfectionsmitteln vermissen. Bezüglich des Inhalts muss auf das Original verwiesen werden.

Mylius.

Die letzten Entdeckungen von Selmi (*Man. scient.* 1882, 70) mitgetheilt durch Vernon. Diastatisches Ferment im Eieralbumin. Wenn Eiweiss mit 3 Volumen Wasser, darauf mit einer zur Fällung ausreichenden Menge Alkohol versetzt wird, so bleibt im Filtrat eine Substanz, welche in wässriger Lösung Stärke in Zucker zu verwandeln vermag. — Künstliche Diastase, d. h. eine Mischung von Albuminkörpern und Phosphaten, welche im Staude ist, lösliche Stärke zu verzuckern, erhält man, wenn man das wie oben

beschrieben gefällte Albumin auf dem Filter mehrmals mit Wasser wäscht, mit verdünnter Lösung von saurem Natriumphosphat aufkocht und filtrirt. Das so erhaltene Filtrat wandelt dreimal so viel lösliche Stärke in Zucker um, wie eine reine Lösung von saurem Natriumphosphat.

Mylius.

Analytische Chemie.

Die Anwendbarkeit der Habel-Fernholz'schen Methode zur Bestimmung der Chloride auf pathologische Harn von G. Firnig (*Pflüger's Arch.* 26, 263—288). Verfasser giebt eine Kritik der verschiedenen Methoden der Chlorbestimmung im Harn und zeigt durch Vergleichung der in verschiedenen pathologischen Harnen ausgeführten Bestimmungen nach Habel-Fernholz (*diese Berichte* XIII, 2441; bei diesem Verfahren, welches ca. $\frac{1}{2}$ Stunde erfordert, muss das Eiweiss durch Kochen entfernt werden) und nach Mohr-Salkowski die allgemeine Anwendbarkeit ersterer Methode. Die Differenzen betragen 0.0005—0.004 pCt. Na Cl. — Um Verluste bei der Veraschung diabetischer Harnen nach Salkowski zu vermeiden, empfiehlt Fernholz nach Pflüger, auf 10 ccm Harn 6 g Sand zuzusetzen, welcher durch starkes Glühen, Kochen mit Salzsäure und Auswaschen mit heissem Wasser gereinigt wurde.

Herter.

Ueber die Harnstoffbestimmung mit unterbromigsaurem Natron von Ferd. Aug. Falck (*Pflüger's Arch.* 26, 391—408). Falck erhält aus reinen Harnstofflösungen mit 2, resp. 1 und 0.5 pCt. Harnstoff 99.2 resp. 99.27 und 99.91 pCt. des darin enthaltenen Stickstoffs (0.1 g Harnstoff geben bei 0° und 760 mm Druck 37.14 ccm Stickstoff; bei der Correction der Gasvolumina wurde der Barometerstand nicht auf 0° reducirt). Diese günstigen Resultate schreibt Falck mit Forster (*diese Berichte* XI, 1695) der Stärke der angewandten Bromlauge zu (45 ccm Brom und 400 ccm Natronlauge von 1.282 spec. Gew. gemischt und nach dem Erkalten mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt). Aus Harnsäure erhielt er 47.87 pCt. des Stickstoffs mittelst Natriumhypobromit (Hüfner 47.1 pCt.), aus Kreatinin 37.56 pCt. (Schleich 37.52 pCt.). — Der von Falck benutzte, im Original abgebildete Apparat ist eine Modification des von Simpson und O. Keefe construirten (*Journ. chem. soc.* 1877 1, 538; *Fehling's Handwörterbuch* 571).

Herter.

Quantitative Bestimmung von Harnstoff durch alkalische Hypochlorite und Hypobromite von Theo G. Wormley (*Chem. News* 45, 27). Die Abhandlung, in welcher die Anwendung eines

Knop'schen Azotometers von nicht gerade verbesserter Construction (nach R. Apjohn, *Chem. News* 31, 37) empfohlen wird, enthält kaum wesentlich neues.

Mylius.

Ueber Säugethierknochenasche von Brookmann (*Repert. anal. Chem.* 1881, 353). Die Knochenaschen von Pferd, Rind, Schaf und Schwein enthalten im Mittel 40.5 pCt. P_2O_5 , 54.1 CaO, 0.9 MgO, 1.8 CO_2 , 2.7 Alkalien, Fluor, Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure und Eisen.

Mylius.

Die Versammlung behufs Berathung der Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Formen der Phosphorsäure (*Chem. Zeit.* 1881, No. 52 und 53) ist im wesentlichen zu nachstehenden Beschlüssen gelangt: Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure. Zwanzig Gramm des betreffenden Superphosphats werden in einer Reibschale mit Wasser wiederholt angeschlämmt und (ohne starkes Drücken) mit dem Pistill vertheilt, in eine Literflasche gespült. Nach Beendigung dieser Operation wird sofort bis zur Marke aufgefüllt. Gewöhnliche Superphosphate ohne einen erheblichen Gehalt an zurückgegangener Phosphorsäure werden 2 Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur digerirt. Das Volumen des ungelöst bleibenden Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt. — Bei Superphosphaten, deren Phosphorsäuregehalt nicht erheblich mehr als 20 pCt. beträgt, werden 200 ccm. Filtrat mit 50 ccm essigsäurem Ammonium (100 g reines essigsäures Ammon und 100 ccm *Acetum concentratum* auf 1 Liter) behufs Abscheidung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, dreimal mit heissem Wasser gewaschen, gegläht, gewogen und zur Hälfte als aus Phosphorsäure bestehend, berechnet. Bei Superphosphaten von erheblich mehr als 20 pCt. löslicher Phosphorsäure werden 100 ccm Filtrat nach dem Verdünnen durch 100 ccm destillirtes Wassers mit 50 ccm essigsäurem Ammons ersetzt und es wird alsdann wie oben verfahren.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure ist in allen Superphosphaten zulässig, welche nicht mehr als 1 pCt. Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde enthalten. Zur Titration wird eine aus salpetersaurem Uran bereitete Lösung verwendet. Zur Herstellung der Normalconcentration (1 ccm Uran = 0.005 P_2O_5) löst man 1000 g reines salpetersaures Uran in 28 200 ccm Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Mengen freier Salpetersäure mit 100 g essigsäurem Ammon. Die Titerstellung dieser Lösung erfolgt entweder gegen eine wie oben angegeben bereitete Lösung eines ca. 16 pCt. lösliche Phosphorsäure enthaltenden, vollkommen eisenfreien Superphosphats oder gegen eine Lösung von 7.5 g Tricalciumphosphat in einer entsprechenden Menge Schwefelsäure. Bei der Titerstellung sind dieselben Mischungsverhält-

nisse der Phosphorsäurelösung mit essigsaurem Ammon einzuhalten, wie bei der Untersuchung des Superphosphates. In jedem Falle wird der Phosphorsäuregehalt der Titerflüssigkeit nach der Molybdänmethode festgestellt.

Zur Ausführung der Titrirung werden 50 ccm der vom phosphorsauren Eisenniederschlage abfiltrirten, durch das Waschwasser des letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Superphosphats (darin 40 ccm ursprüngliche Lösung und 10 ccm essigsaure Ammonlösung) verwendet. Die Endreaktion wird nach jedesmaligem lebhaftem Aufkochen über der freien Flamme oder nach dem Einsenken in ein kochendes Wasserbad auf einer weissen Porcellanplatte entweder durch fein geriebenes Blutlaugensalz oder eine täglich frisch zu bereitende Lösung desselben festgestellt. — Die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure beschliesst man wie bisher nach A b e s s e r, J a n i und M ä r c k e r auszuführen und eine von W a g n e r vorgeschlagene abgekürzte Methode einstweilen zur Prüfung zu empfehlen (s. d. folgende Referat). Hinsichtlich der citratlöslichen Phosphorsäure kommt man zu dem Schlusse, dass alle bisherigen Vorschläge unzureichend seien, man wolle jedoch erforderlichen Falles nach dem Vorschlage W a g n e r's 5 g Superphosphat mit 100 ccm Citratlösung nach P e t e r m a n n zerdrücken und in einen 250 ccm fassenden Kolben spülen, eine Stunde bei 38—40° digeriren, mit Wasser auffüllen und die Phosphorsäure dann entweder in der Lösung oder im Rückstande bestimmen. Hinsichtlich der gewöhnlichen Knochenmehle bleibt man bei dem alten Verfahren, nur wird das Glühen fermentirter Knochenmehle als unstatthaft erklärt, statt dessen die nasse Oxydation mit Kaliunchlorat vorgezogen wird. In gleicher Weise sollen Fischguano, Fleischdünger und ähnliche Rohstoffe behandelt werden. Bei dieser Oxydation mit Kaliumchlorat ist Salpetersäure und wenig Salzsäure zu verwenden, wenn die Phosphorsäurebestimmung gewichtsanalytisch, nur Salzsäure, wenn sie maassanalytisch ausgeführt werden soll. Von der Abscheidung der Kieselsäure nach Ausführung der nassen Oxydation nimmt man Abstand.

Mylius.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure nach P. Wagner von R. Kissling (*Chem. Zeit.* 1882, 63). Der Verfasser hat nach dem von Wagner vorgeschlagenen, abgekürzten Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure mit den Resultaten der gewöhnlichen Methoden übereinstimmende Zahlen erhalten. Die Methode ist folgende: 25 ccm kieselsäurefreie Phosphatlösung, in welcher 0.1—0.2 g P_2O_5 enthalten sind, werden mit soviel Ammoniumnitrat und Molybdänlösung versetzt, dass in der Gesamtflüssigkeit 15 pCt. Ammoniumnitrat und auf 0.1 g P_2O_5 nicht unter 50 ccm der Molybdänlösung vorhanden sind. Nach dem Erhitzen auf 80—90° und Stehenlassen während einer Stunde wird filtrirt und mit verdünnter Ammo-

niumnitratlösung ausgewaschen. Der Niederschlag wird in soviel Ammoniak von 2.5 pCt. gelöst, dass die Gesamtmenge 75 ccm beträgt. In diese Lösung werden auf 0.1 g P_2O_5 10 ccm Magnesia-mischung bekannter Concentration unter Umrühren eingetröpfelt und der Niederschlag nach 2stündigem Stehenlassen abfiltrirt. ^{Mylius.}

Zur Scheidung und volumetrischen Bestimmung des Bleis von M. E. Haswell (*Repert. anal. chem.* 1881, 324—327). Bleioxyd und Bleicarbonat entfärben schwach alkalische Permanganatlösung unter Abscheidung eines braunen, Mangan und Blei enthaltenden Niederschlages, auch wenn an Stelle von Alkali überschüssiges Zinkoxyd gegenwärtig ist. 5Pb sind im Stande auf diese Weise $K_2Mn_2O_8$ zu zersetzen. Nach diesem Verhältniss verläuft der Process bei der darauf gegründeten Titirung des Bleis, welche folgendermassen ausgeführt wird, nachdem der Titer einer Permanganatlösung auf dieselbe Weise ermittelt worden ist. Die Bleiverbindung wird in Nitrat verwandelt, die etwa überschüssige Salpetersäure durch Verdampfen beseitigt, nach dem Auflösen ein Ueberschuss von Zinkoxydschlamm und die Permanganatlösung unter Schütteln zugefügt, bis die Lösung über dem sich bräunenden Niederschlag schwachroth erscheint. Unter Erwärmen und Schütteln und schliesslich Erhitzen zum Kochen wird nun mit dem Chamäleonzusatz fortgefahren, bis auch nach 1 Minute langem Kochen die rothe Farbe der Lösung erhalten bleibt. Mangan, Cobalt, Nickel, Eisenoxydul und Kupfer (letzteres durch seine Farbe) stören diesen Process. Um das Blei von Kupfer zu trennen, genügt Fällung durch kohleensaures Ammoniak. Der Grad der Genauigkeit des Verfahrens lässt sich aus den Angaben nicht recht ersehen, da nur kleine Mengen Blei (0.01—0.02 g) angewendet worden sind. ^{Mylius}

Analyse der Soolquelle Kammin von Bensemann (*Repert. d. analyt. Chem.* 1881, No. 24, p. 374). Die Soole des neu zu errichtenden Soolbades Kammin in Pommern enthält in 1000 Gewichtstheilen:

| | | |
|----------------------------------|---------|-----------------|
| Schwefelsaures Calcium | 0.2070 | Gewichtstheile. |
| Brommagnesium | 0.0350 | » |
| Jodmagnesium | 0.0006 | » |
| Chlorcalcium | 1.4588 | » |
| Chlorkalium | 0.1574 | » |
| Chlornatrium | 29.0046 | » |
| Chlorlithium | 0.0050 | » |
| Chlormagnesium | 0.5534 | » |
| Tert. Calciumphosphat | 0.0020 | » |
| Calciumcarbonat | 0.1754 | » |
| Magnesiumcarbonat | 0.2019 | » |
| Strontiumcarbonat | Spuren | » |
| Ferrocyanat | 0.0241 | » |
| Mangancarbonat | 0.0064 | » |
| Kieselsäure | 0.0065 | » |
| Thonerde | 0.0026 | » |

31.8407 Gewichtstheile.

Die Soole enthält Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in geringer, nicht bestimmbarer Menge.

Proskauer.

Ueber eine mögliche Ursache der im Sauerstoffgehalte der Luft beobachteten Schwankungen von Edward W. Morley (*Americ. Journ. of Science* XXII, 417). Verfasser untersuchte während dreizehn Monaten der Jahre 1880 und 1881 täglich den Sauerstoffgehalt der Luft zu Hudson, Ohio. Er konnte keine Beziehung zwischen den Schwankungen des Sauerstoffgehaltes und der Windrichtung zur Zeit der Probenahme beobachten; bei genauer Betrachtung der jeweilig herrschenden Druckvertheilung glaubt er die Ansicht gerechtfertigt, dass eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes stets mit einem Zustusse von Luft aus höheren Schichten der Atmosphäre zusammenfalle.

Schertel.

Ueber Jolly's Hypothese bezüglich der Ursache der Schwankungen im Sauerstoffgehalte der Luft von Edward W. Morley (*Americ. Journ. of Science* XXII, 429). Verfasser unterzieht die Ansicht Jolly's, dass die Luft von vermindertem Sauerstoffgehalte aus Zuflüssen von tropischen Zonen stamme, in welchen der Sauerstoffverbrauch durch Oxydationsprocesse grösser sei, als die Sauerstoffzeugung durch Processe der Vegetation, einer eingehenden Kritik und stellt derselben die im vorstehenden Referate erwähnte Hypothese gegenüber, gestützt auf den Satz Dalton's, dass in einer verticalen Säule einer Mischung zweier Gase von verschiedener Dichtigkeit das schwerere Gas an der Basis, das leichtere nach oben in grösserem Verhältnisse vorhanden sei.

Schertel.

Apparat zur raschen Analyse von Gasgemengen von Arthur H. Elliott (*Chem. News* 44, 289). Der Apparat zeigt nach Einrichtung und Handhabung die grösste Aehnlichkeit mit den (vom Verfasser nicht genannten) Apparaten von Bunte und Hempel, und entbehrt entscheidender Vortheile des letzteren.

Schertel.

Quantitative Bestimmung der Chlorsäure von Becker (*Repert. d. anal. Chem.* 1881, No. 24, S. 377—378). Der Verfasser prüfte die in der Literatur publicirten Methoden und erlangte besonders durch Reduktion der Chlorate in neutraler Lösung mittels reinen Eisenvitriols sehr gute Resultate.

Proskauer.

Ueber die Zersetzung der Oxalsäure durch Königswasser von Antonio Longi (*Gazz. chim.* 1881, 506—512). Der Verfasser theilt eingehend mehrere Versuchsreihen mit, aus denen hervorgeht, dass Oxalsäure durch Kochen mit Königswasser zum Theil, aber nicht leicht ganz zerstört wird. Daran anschliessend beschreibt er eine Methode des qualitativen Nachweises jener Säure, bei welcher er die zuvorige Anwendung von oxydirenden Agentien vermeidet.

Mylius.

Die Anwendung der aräometrischen Fettbestimmungsmethode für Magermilch von Soxhlet (*Zeitschr. d. landw. Vereines in Bayern* 1882, Heft 1, 18—21; vergl. *diese Berichte* XIV. 375). Die laktobutyrometrische und aräometrische Fettbestimmung eignen sich nicht, den Fettgehalt der Magermilch zu ermitteln, indem erstere erst bei einem Fettgehalt der Milch über 1.1 pCt., letztere von über 2.1 pCt. angewandt werden kann. Bei einer Milch, die nicht mehr als 1 pCt. Fett besass, gelang es dem Verfasser nicht, die Aetherfettschicht zur Abscheidung zu bringen; es bildet sich beim Schütteln einer solchen Milch mit der vorgeschriebenen Kalilauge und Aether eine dicke, gallertartige Masse, in welcher der Aether emulsionsartig suspendirt bleibt. Setzt man aber einer solchen Milch 20—25 Tropfen einer Seifenlösung (bereitet aus 15 g von der Masse einer Stearinkerze, 25 ccm Alkohol und 10 ccm Kalilauge von 1.27 specifischem Gewicht, und diese Lösung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt) hinzu und verfährt so, wie früher (*l. c.*) angegeben, so sammelt sich die Aetherfettlösung bald als klare Schicht an der Oberfläche an. — Verfasser hat auf Grund von Versuchen mit centrifugirten Magermilchproben von 0.16—2.10 pCt. Fett, je um 0.24 pCt. im Fettgehalte verschieden, die nachstehende Tabelle entworfen; die Versuche wurden genau so ausgeführt, wie seiner Zeit die mit ganzer Milch angestellten. — Das specifische Gewicht des aus fettfreier Milch abgeschiedenen Aethers wurde dem gleichgesetzt, welches gefunden wurde, als Wasser, Kalilauge und wasserhaltiger Aether genau so wie die entsprechende Mischung mit Milch behandelt wurde; das specifische Gewicht solchen Aethers ist geringer, als das bei 17.5^o mit Wasser gesättigten Aethers, nämlich 0.7211 gegen 0.7226 (die verdünnte Lauge entzieht dem Aether merkwürdigerweise Wasser). Auch für die aus Magermilch abgeschiedene Aetherfettlösung beträgt die Korrektur für einen Grad Celsius über oder unterhalb 17.50^o je + resp. — 1^o. Das für diese Methode passende Aräometer giebt die Grade von 21.1—43 an, entsprechend den specifischen Gewichten von 0.721 bis 0.743¹⁾.

¹⁾ Zu beziehen bei Johannes Greiner in München.

Tabelle

angehend den Fettgehalt der Magermilch in Gewichtsprocenten nach dem specifischen Gewichte der Aetherfettlösung bei 17.5° C. 1).

| Spec. Gew. | Fett pCt. | Spec. Gew. | Fett pCt. | Spec. Gew. | Fett pCt. | Spec. Gew. | Fett pCt. | Spec. Gew. | Fett pCt. | Spec. Gew. | Fett pCt. |
|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|--------------------|
| 21.1 | 0.00 | 25.1 | 0.38 | 29.1 | 0.75 | 33.1 | 1.11 | 37.1 | 1.48 | 41.1 | 1.88 |
| 21.2 | 0.01 | 25.2 | 0.39 | 29.2 | 0.76 | 33.2 | 1.12 | 37.2 | 1.49 | 41.2 | 1.89 |
| 21.3 | 0.02 | 25.3 | 0.40 | 29.3 | 0.77 | 33.3 | 1.13 | 37.3 | 1.50 | 41.3 | 1.90 |
| 21.4 | 0.03 | 25.4 | 0.40 | 29.4 | 0.78 | 33.4 | 1.14 | 37.4 | 1.51 | 41.4 | 1.91 |
| 21.5 | 0.04 | 25.5 | 0.41 | 29.5 | 0.79 | 33.5 | 1.15 | 37.5 | 1.52 | 41.5 | 1.92 |
| 21.6 | 0.05 | 25.6 | 0.42 | 29.6 | 0.80 | 33.6 | 1.15 | 37.6 | 1.53 | 41.6 | 1.93 |
| 21.7 | 0.06 | 25.7 | 0.43 | 29.7 | 0.80 | 33.7 | 1.16 | 37.7 | 1.54 | 41.7 | 1.94 |
| 21.8 | 0.07 | 25.8 | 0.44 | 29.8 | 0.81 | 33.8 | 1.17 | 37.8 | 1.55 | 41.8 | 1.95 |
| 21.9 | 0.08 | 25.9 | 0.45 | 29.9 | 0.82 | 33.9 | 1.18 | 37.9 | 1.56 | 41.9 | 1.96 |
| 22.0 | 0.09 | 26.0 | 0.46 | 30.0 | 0.83 | 34.0 | 1.19 | 38.0 | 1.57 | 42.0 | 1.97 |
| 22.1 | 0.10 | 26.1 | 0.47 | 30.1 | 0.84 | 34.1 | 1.20 | 38.1 | 1.58 | 42.1 | 1.98 |
| 22.2 | 0.11 | 26.2 | 0.48 | 30.2 | 0.85 | 34.2 | 1.21 | 38.2 | 1.59 | 42.2 | 1.99 |
| 22.3 | 0.12 | 26.3 | 0.49 | 30.3 | 0.86 | 34.3 | 1.22 | 38.3 | 1.60 | 42.3 | 2.00 |
| 22.4 | 0.13 | 26.4 | 0.50 | 30.4 | 0.87 | 34.4 | 1.23 | 38.4 | 1.61 | 42.4 | 2.01 |
| 22.5 | 0.14 | 26.5 | 0.50 | 30.5 | 0.88 | 34.5 | 1.24 | 38.5 | 1.62 | 42.5 | 2.02 |
| 22.6 | 0.15 | 26.6 | 0.51 | 30.6 | 0.88 | 34.6 | 1.24 | 38.6 | 1.63 | 42.7 | 2.03 |
| 22.7 | 0.16 | 26.7 | 0.52 | 30.7 | 0.89 | 34.7 | 1.25 | 38.7 | 1.64 | 42.6 | 2.04 |
| 22.8 | 0.17 | 26.8 | 0.53 | 30.8 | 0.90 | 34.8 | 1.26 | 38.8 | 1.65 | 42.8 | 2.05 |
| 22.9 | 0.18 | 26.9 | 0.54 | 30.9 | 0.91 | 34.9 | 1.27 | 38.9 | 1.66 | 42.9 | 2.06 |
| 23.0 | 0.19 | 27.0 | 0.55 | 31.0 | 0.92 | 35.0 | 1.28 | 39.0 | 1.67 | 43.0 | 2.07 ¹⁾ |
| 23.1 | 0.20 | 27.1 | 0.56 | 31.1 | 0.93 | 35.1 | 1.29 | 39.1 | 1.68 | | |
| 23.2 | 0.21 | 27.2 | 0.57 | 31.2 | 0.94 | 35.2 | 1.30 | 39.2 | 1.69 | | |
| 23.3 | 0.22 | 27.3 | 0.58 | 31.3 | 0.95 | 35.3 | 1.31 | 39.3 | 1.70 | | |
| 23.4 | 0.23 | 27.4 | 0.59 | 31.4 | 0.95 | 35.4 | 1.32 | 39.4 | 1.71 | | |
| 23.5 | 0.24 | 27.5 | 0.60 | 31.5 | 0.96 | 35.5 | 1.33 | 39.5 | 1.72 | | |
| 23.6 | 0.25 | 27.6 | 0.60 | 31.6 | 0.97 | 35.6 | 1.33 | 39.6 | 1.73 | | |
| 23.7 | 0.25 | 27.7 | 0.61 | 31.7 | 0.98 | 35.7 | 1.34 | 39.7 | 1.74 | | |
| 23.8 | 0.26 | 27.8 | 0.62 | 31.8 | 0.99 | 35.8 | 1.35 | 39.8 | 1.75 | | |
| 23.9 | 0.27 | 27.9 | 0.63 | 31.9 | 1.00 | 35.9 | 1.36 | 39.9 | 1.76 | | |
| 24.0 | 0.28 | 28.0 | 0.64 | 32.0 | 1.01 | 36.0 | 1.37 | 40.0 | 1.77 | | |
| 24.1 | 0.29 | 28.1 | 0.65 | 32.1 | 1.02 | 36.1 | 1.38 | 40.1 | 1.78 | | |
| 24.2 | 0.30 | 28.2 | 0.66 | 32.2 | 1.03 | 36.2 | 1.39 | 40.2 | 1.79 | | |
| 24.3 | 0.30 | 28.3 | 0.67 | 32.3 | 1.04 | 36.3 | 1.40 | 40.3 | 1.80 | | |
| 24.4 | 0.31 | 28.4 | 0.68 | 32.4 | 1.05 | 36.4 | 1.41 | 40.4 | 1.81 | | |
| 24.5 | 0.32 | 28.5 | 0.69 | 32.5 | 1.05 | 36.5 | 1.42 | 40.5 | 1.82 | | |
| 24.6 | 0.33 | 28.6 | 0.70 | 32.6 | 1.06 | 36.6 | 1.43 | 40.6 | 1.83 | | |
| 24.7 | 0.34 | 28.7 | 0.71 | 32.7 | 1.07 | 36.7 | 1.44 | 40.7 | 1.84 | | |
| 24.8 | 0.35 | 28.8 | 0.72 | 32.8 | 1.08 | 36.8 | 1.45 | 40.8 | 1.85 | | |
| 24.9 | 0.36 | 28.9 | 0.73 | 32.9 | 1.09 | 36.9 | 1.46 | 40.9 | 1.86 | | |
| 25.0 | 0.37 | 29.0 | 0.74 | 33.0 | 1.10 | 37.0 | 1.47 | 41.0 | 1.87 | | |

Proskauer.

¹⁾ Vom specifischen Gewichte 43 an bis 66, also von 2.07 pCt. bis 5.12 pCt. Fett, siehe die Tabelle *diese Berichte* XIV, p. 377.

Anstatt der vollständigen Zahlen für das specifische Gewicht sind entsprechend den Angaben der Spindelskala auch hier nur die 2, 3 und 4 Decimale angeführt; die Zahl 43.0 entspricht z. B. dem specifischen Gewichte 0.7430.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator von C. A. M. Balling (*Chemik. Zeit.* 1882, 62). Die bei der früher mitgetheilten Art, das Zink zu titriren (*diese Berichte* XIV, 1728), nothwendig Neutralität der Lösung erreicht der Verfasser jetzt dadurch, dass er letztere in dem Zustande verwendet, in welchem sie sich nach Abscheidung der Sesquioxyde durch kohlessauren Baryt befindet.

Mylus.

Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds von K. Stammer (*Chem. Zeit.* 1882, 63). Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass Bleisulfat sich in Bleiessig, nicht aber in Bleizucker löst.

Mylus.

Weingeistmischprobe der ätherischen Oele von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 1882, 11—13). Der Verfasser giebt eine Anleitung, um an der Hand einer von ihm aufgestellten Tabelle durch den Grad der Löslichkeit eines ätherischen Oeles in Alkohol dessen Identität oder Reinheit festzustellen. Die Einzelheiten müssen dem Original entnommen werden.

Mylus.

Ein Apparat zur Destillation von Quecksilber im Vacuum von A. W. Wright (*American Journal of Science* XXII, 479). Die Beschreibung und Zeichnung dieses sehr einfachen Apparates muss in der Originalabhandlung nachgesehen werden.

Schertel.

Ueber eine neue secundäre (electrical storage) Batterie von Henry Sutton (*Chem. News* 44, 298). Amalgamirtes Blei mit Kupfer in Kupfervitriollösung werden als neue Combination vorgeschlagen. Werden nach Erschöpfung der Lösung die Pole gewechselt, so geht das niedergeschlagene Kupfer wieder in Lösung und das Bleihyperoxyd erfährt Reduktion. Die mit Löchern versehenen Platten der beiden Metalle werden, durch Gummiband getrennt, übereinander gelegt und zu einer Spirale gerollt.

Schertel.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Wismuths als Oxalat von M. M. Pattison Muir und C. E. Robbs (*Chem. Soc.* 1882, 1—4). Die Fällbarkeit des Wismuths aus seinen Lösungen durch oxalsaures Kali als $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (von Reis, *diese Berichte* XIV, 1176) haben die Verfasser zu einer volumetrischen Methode verwendet, indem sie das Wismuthsalz in essigsaurer Lösung durch einen geringen Ueberschuss einer titrirten Lösung von Kaliumoxalat fällen und den Ueberschuss der Oxalsäure mittelst Permanganat bestimmen. Ausreichend scharfe Zahlen werden erhalten, wenn man das Wismuth als salpetersaures (nicht salzsaures) Salz mit möglichst geringem Säureüberschuss anwendet, Essigsäure zusetzt, mit der normalen Kaliumoxalatlösung aus der Bürette so lange versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, dann von derselben noch einige Cubikcentimeter zufügt, zum bestimmten Volum auffüllt, filtrirt und das Filtrat titrirt. Ein

Ueberschuss des Oxalats muss vermieden werden, weil dadurch etwas von dem schwerlöslichen Doppelsalz gelöst werden kann. Mylius.

Die Einwirkung von Wasser auf Wismuthjodid als Vorleistungsversuch von M. M. Pattison Muir (*Chem. Soc.* 1882, 4). Um den Einfluss von Temperatur, Zeit und Mengenverhältniss auf den Gang chemischer Umsetzungen zu zeigen, wird Bismuthoxyd mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geschüttelt und von der Flüssigkeit in 1) ein Becherglas mit 100 ccm kalten Wassers, 2) ein Becherglas mit ebensoviel Wasser von 90—100°, 3) in ein solches mit 500 ccm kalten Wassers gegossen. Der Inhalt von 1) wird braun durch BiJ_3 , von 2) roth durch krystallisches BiOJ und 3) ebenfalls roth durch BiOJ . Allmählich geht dann das braune BiJ_3 in Becher 1) in rothes BiOJ über. Mylius.

Bestimmung kleiner Mengen Arsen im Schwefel von H. Schaeppi (*Chem. Industrie* 1881, 409—410). Zur Bestimmung des Arsens im Schwefel wird derselbe gepulvert, mit etwas Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 70—80° $\frac{1}{4}$ Stunde mit ammoniakalischem Wasser digerirt, filtrirt und im Filtrat je nach dem Grade der erfordernten Genauigkeit entweder 1) die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt, das niedergefallene Schwefelsilber nach dem Ansäuern mit Salpetersäure abfiltrirt, als Chlorsilber gewogen und das Resultat nach der Gleichung $\text{As}_2\text{S}_3 + (\text{Ag}_2\text{O})_6 = (\text{Ag}_3\text{AsO}_3)_2 + (\text{Ag}_2\text{S})_3$ berechnet; oder 2) die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure genau neutralisirt, stark verdünnt und von einer titrirten Silberlösung so lange zugefügt, bis eine Probe mit Kaliumchromat einen rothen Fleck giebt und berechnet nach $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{Ag}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{Ag}_2\text{S}$; oder 3) man führt dieselbe Reaktion colorimetrisch aus. Mylius.

Ueber Theeasche von J. C. Bell (*Analyst* 1882, 7). 58 Theemuster gaben im Durchschnitt 6.62 pCt. Asche (Minimum 5.68, Maximum 8.46). Davon waren in Wasser löslich durchschnittlich 49 pCt. (Minimum 32.70, Maximum 61.34). Die Alkalität der Asche betrug, als Kali ausgedrückt, im Durchschnitt 20.72 pCt. (Minimum 16.00, Maximum 30.57). Mylius.

Ueber die Bestimmung von neutralem Fett, Palmitinsäure und Oelsäure im Palmöl von Fr. Sear (*Chem. News* 44, 299). Um im Palmöl nicht nur die freie Säure, (wozu man sich der Titration bedienen könnte) sondern zu bestimmen, wieviel Palmitinsäure und Oelsäure darin frei enthalten ist, soll eine gewogene Menge des Oels in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Zinkoxyd digerirt, filtrirt, durch Destillation vom Schwefelkohlenstoff befreit, mit alkoholischem Natron verseift, die Seife durch Säure zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren, sowie das in die saure Lösung gegangene (Zink als Zinkoxyd)

gewogen werden. Aus letzterem wird die äquivalente Menge Oelsäure berechnet. Die Differenz zwischen dieser und dem gewogenen Gemenge der Fettsäuren ist das Gewicht der als neutrales Fett vorhandenen gewesenen Fettsäuren und die Differenz zwischen der Summe von Neutralfett + Oelsäure und dem angewendeten Fett das Gewicht der (als Zinkverbindung in Schwefelkohlenstoff unlöslichen) Palmitinsäure. Nachweise über die Genauigkeit der Bestimmungen sind nicht gegeben.

Mylius.

Zur Bestimmung des Klebers im Mehl ist nach Renard und J. Girardin (*Journ. Pharm.* (5) 4, 127—128, nach *Chem. Soc.* 1881, II, 1177) nothwendig, dass die Kleistermasse wenigstens 3 Stunden vor dem Auswaschen der Stärke steht, da sonst bedeutender Verlust an Kleber stattfindet.

Mylius.

Ueber Entdeckung von Kunstbutter (Oleomargarin) von P. Casamajor (*Chem. News* 44, 309). Der Verfasser erwähnt die auch in Deutschland angewendeten Methoden der Butteruntersuchung, grossentheils ohne die Urheber derselben zu nennen. Wesentlich neues enthält die Abhandlung nicht, ausser dem Hinweis, dass auch bei 15° das Butterfett ein höheres Volungewicht (0.926), als Kunstbutter (0.915) hat, was durch eine Schwimprobe mit Alkohol zu ermitteln ist.

Mylius.

Ueber Otto's Methode der Bestimmung des Fuselöls im Branntwein von C. Krauch (*Repert. analyt. Chem.* 1881, 374.) Im Einzelnen mitgetheilte Versuche lehrten den Verfasser, dass die Bestimmung des Fuselöls im Branntwein nach Otto (Ausschütteln mit Aether und Wasser, Verdunsten des abgehobenen Aethers, Oxydation des Rückstandes mit Chromsäuregemisch und Wägung des Amylalkohols als baldriansauren Baryt) nicht möglich ist, da sich der Zeitpunkt nicht festhalten lässt, wo der vom Aether mit aufgenommene Alkohol gerade verdunstet ist und der Amylalkohol zu verdampfen beginnt.

Mylius.

Untersuchung von Spermaflecken von Vogel (*Repert. anal. Chem.* 1881, 327—330). Das Bestreben, die Spermatozoön bei Untersuchung von Samenflecken durch Färbung sichtbar zu machen, hat bisher zu keinem brauchbaren Resultat geführt. Alle bisher angewendeten Farbstoffe versagen den Dienst. Dagegen erfahren jene in concentrirter Schwefelsäure vertheilt, wodurch sie erst nach längerer Zeit angegriffen werden, auf Zusatz von Jodtinktur eine lebhafte Braunfärbung, wodurch sie leicht sichtbar werden. Dauerpräparate freilich sind so nicht herzustellen.

Mylius.

Ueber das Reduktionsvermögen der Zuckerarten gegen alkalische Kupferlösungen von P. Degener (*Zeitschr. d. Vereins f.*

Rübenindustrie 1881, 349—357). Die Thatsache, dass die Fehling'sche Lösung unter verschiedenen Umständen verschieden grosse Oxydationskraft besitzt, führt der Verfasser darauf zurück, dass sich die Bestandtheile in derselben nicht unter den günstigsten Verhältnissen befänden, dass es namentlich auf der zu reducirenden Kupferverbindung in der Fehling'schen Lösung zuzuschreiben sei, wenn dieselbe den Traubenzucker unregelmässig und nicht in molekularen Verhältnissen oxydire. In der That zeigte sich, als weinsaures Kupfer in Natronlauge gelöst (auf 3 Mol. $C_4H_4O_6Cu$ 4NaHO) und durch Zusatz von Seignettesalz und Natronlauge auf Fehling'sche Lösung verarbeitet wurde, oder die Herstellung der letztern durch Zusammengiessen der concentrirten Lösungen von Kupfersulfat und der äquivalenten Menge Seignettesalz und Zusatz des übrigen Seignettesalzes und Alkalis erst nach Ausfallen des weinsauren Kupfers ausgeführt wurde, dass bei dem Verhältniss von 3—4 Molekülen freien Alkalis und 16—18 Molekülen Seignettesalz auf 3 Atome Kupfer bei halbstündiger Kochdauer auf 1 Molekül Traubenzucker 6 Moleküle Kupferoxyd reducirt wurden, ohne dass der Concentrationsgrad eine wesentliche Aenderung bewirkte. Nach der Ansicht des Verfassers ist in so bereiteten alkalischen Kupferlösungen das Kupfer in einer anderen Verbindung enthalten, als in der nach denselben Verhältnissen, aber sorgloser zusammengegossenen Fehling'schen Lösung.

Mylius.

Bestimmung des Trockenrückstandes im Wein von E. Mauméné (*Bull. soc. chim.* 36, 654.) Verfasser stimmt den Ausführungen L. de St. Martin's (*diese Berichte* XIV, 2314) bei, indem er von der älteren Bestimmung des Trockenrückstandes im Wein (Erhitzen auf 100^0) stets gleichartige und brauchbare Resultate erwartet, wenn die Substanz so lange auf 100^0 erhalten wird, bis zwei Wägungen auf 1—2 cg untereinander übereinstimmen.

Gabriel.

Die Prüfung auf Fuchsin, Orseille und Persio im Weine von B. Haas (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 369—374). Orseille und Persio, welche nicht geeignet sind, Weissweine stark roth zu färben, höchstens die Farbe sogenannter Schillerweine nachzuahmen, gehen ebenso wie Fuchsin in Amylalkohol über. Erhält man daher nach Ausfällen des Weins durch Bleiessig und Ausschütteln mit Amylalkohol eine rothe Lösung, so muss dieselbe noch besonders geprüft werden, ehe man sich von der Anwesenheit von Fuchsin überzeugt halten darf. Der Verfasser schlägt nun vor, sich zu dieser Prüfung der Salzsäure zu bedienen, durch welche die Fuchsinlösung gelb gefärbt, die Orseillefärbung aber nicht verändert wird. Zur Prüfung auf Fuchsin werden besonders die Proben von Wartha (*diese Berichte* XIII, 657) und von König (*diese Berichte* XIII, 2263) empfohlen, welche die Verwechslung von Fuchsin

und Persio nicht zulassen. Endlich wird die längst bekannte Thatsache in Erinnerung gebracht, dass einem Weine zugesetztes Fuchsin, da es durch Tannin fällbar ist, zum Theil in die im Weine entstehenden Niederschläge übergeht.

Mylius.

73. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Walter Weldon in Burston, Surrey. Fabrikation von Chlor. (E. P. 964 vom 7. März 1881.) Die Verbindung von Manganbioxyd mit Magnesia, auch von Manganbioxyd mit Manganoxydul, wird in Salzsäure gelöst. Es entwickelt sich Chlor und man erhält eine Lösung von Manganchlorür und Chlormagnesium. Diese wird eingedampft bis so weit, dass bei weiterem Erhitzen sich Salzsäure entwickeln würde. Die concentrirte Lösung wird mit dem erwähnten Magnesiummanganit gemischt und aus der Mischung werden Ziegel oder Ballen geformt, welche in einem Strom von, am besten in einem Siemens'schen Winderhitzungsapparat, vorgewärmter Luft erhitzt werden. Chlor, gemischt mit Salzsäure, wird frei. Der Rückstand besteht aus den vorhin genannten Verbindungen, die, in zwei Theile getheilt, zu den angegebenen Zwecken verwendet werden. Bei der ersten Operation, der Lösung in Salzsäure, erhält man reines Chlor, bei der anderen Chlor, gemischt mit Stickstoff, Luft und Salzsäure, welche letztere vor der Verwendung des Chlors in bekannter Weise absorbirt wird.

Die Chlordarstellung aus Magnesiummanganit ist von Weldon bekanntlich schon in 1872 angegeben. Die praktische Ausführbarkeit des Verfahrens scheiterte aber hauptsächlich daran, dass die Oefen, in welchen die concentrirte Lösung der Chlorüre getrocknet und erhitzt werden sollten, einer raschen Zerstörung unterworfen waren, weil die verhältnissmässig kalte Lösung in die Oefen kam, wenn diese glühend heiss waren. Durch Mischung der Lösung mit Magnesiummanganit zu einem festen Körper wird diesem Uebelstand abgeholfen.

Bei der Chlorentwicklung aus dem Magnesiummanganit muss von diesem so viel zu der Salzsäure gesetzt werden, dass die letztere vollständig neutralisirt wird. Es muss daher ein Ueberschuss von Manganit angewendet werden, dessen Magnesia und Manganoxydul die freie Säure sättigen. Das Mangansuperoxyd, welches von der verdünnten Säure nicht mehr angegriffen wird und welches in der Flüssigkeit suspendirt ist, lässt man absitzen und trennt es von der Lösung, ehe man diese eindampft. Wenn die Chlorentwicklung aufhört, so voll-