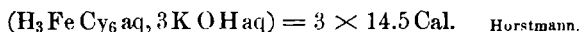


Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Ueber die Ferricyanwasserstoffsäure von Joannis (*Compt. rend.* 94, 541). Vergl. das Referat im vorhergehenden Hefte *dieser Berichte*. Rein krystallisirt hat Verfasser die Verbindung nicht herstellen können. Durch Schwefelsäure und Weinsäure wird eine Lösung von K_3FeCy_6 nicht vollständig zersetzt, daher aus der beobachteten Wärmeentwicklung kein sicherer Schluss gezogen werden kann. Die Neutralisationswärme wurde schliesslich bestimmt mit einer Lösung von H_3FeCy_6 , die durch Oxydation von Ferrocyanwasserstoffsäure mittelst Brom gewonnen war und folglich gleichzeitig Bromwasserstoff enthielt. Es fand sich als wahrscheinlichster Werth



Untersuchungen über chemische Aequivalenz — I. Sulfate von Mangan und Nickel von Edmund J. Mills und J. H. Bicket (*Philos. Mag.* 13, 169—177).

Untersuchungen über chemische Aequivalenz — II. Sulfate von Nickel und Cadmium von Edmund J. Mills und Bertram Hunt (*Philos. Mag.* 13, 177—179). Lösungen der bezeichneten Salze, in verschiedenen Verhältnissen gemischt, wurden mit constanten Mengen kohlen-sauren Natrons gefällt und im Niederschlage die Mengenverhältnisse zwischen den Bestandtheilen der Mischung ermittelt. Daraus und aus dem Verhalten jedes einzelnen dieser Salze gegen dasselbe Fällungsmittel werden Coëfficienten der Fällbarkeit berechnet. Die Resultate, welche die Verfasser aus ihren Versuchen ziehen, und deren eines sie als wichtig, aber noch der Bestätigung bedürftig bezeichnen, eignen sich nicht zum Auszuge.

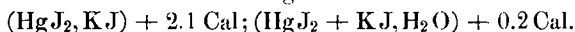
Schertel.

Die chemische Constitution organischer Körper in Beziehung zu deren physikalischen Eigenschaften von J. W. Brühl, vierter

Theil (*Ann.* 211, 121—178, 371) ist im Wesentlichen in diesen *Berichten* bereits mitgetheilt.

Pinner.

Doppelsalze des Quecksilbers von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 482). Fortsetzung der im vorhergehenden Hefte *dieser Berichte* erwähnten Arbeit. Es wurde noch gefunden:



Die Bildung eines Chlorojodids des Quecksilbers in verdünnter Lösung macht sich durch thermische Wirkung nicht bemerklich, wenn sie überhaupt stattfindet. Wenn man aber Jodid und Chlorid in äquivalenten Mengen zusammenschmilzt und nach dem Erkalten in KCy löst, so werden 3.2 Cal. mehr entwickelt, als bei der Lösung der für sich geschmolzenen Bestandtheile gleich nach dem Erkalten. Beim Stehen wird die schwach gelbliche Masse roth, welche Umwandlung durch Pulverisiren sehr beschleunigt wird. Nach vollendeter Umwandlung verhält sich die Masse wie ein Gemisch des krystallisirten Chlorids mit dem rothen Jodid. Das Chlorid für sich allein geschmolzen scheint eine ähnliche Veränderung zu erleiden, wie das Jodid, die sich jedoch nicht in der Farbe bemerklich macht. Das frisch geschmolzene Chlorid entwickelt nämlich beim Lösen mehr Wärme als das krystallisirte.

Horstmann.

Doppelsalze des Quecksilbers von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 549). Die Doppelverbindungen des Quecksilbers mit zwei verschiedenen Halogenen, soweit sie überhaupt sich bilden, entstehen ohne merkliche Wärmeentwicklung. Beträchtlichere Wärmemengen werden frei bei der Vereinigung von HgCy_2 mit KJ, KBr und KCl. Die Details der Untersuchung möge im Original nachlesen, wer sich dafür interessirt.

Horstmann.

Sur les doubles décompositions des sels haloïdes du mercure par les hydracides et par les sels haloïdes du potassium. von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 604). Die Untersuchungen über Quecksilberdoppelverbindungen, welche in mehreren vorangehenden Referaten zu erwähnen waren, hat Berthelot alle in der Absicht angestellt, mit deren Hilfe die Umsetzungen der Quecksilberhaloïdsalze mit andern Haloïdverbindungen in Lösung thermisch zu studiren. In der vorliegenden Mittheilung stellt Hr. Berthelot die nöthigen Nebendaten alle noch einmal zusammen und beginnt mit seinem Hauptthema.

Horstmann.

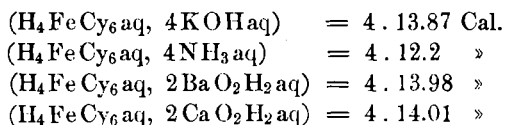
Doubles décompositions des sels haloïdes du mercure von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 678). Fortsetzung der vorstehend erwähnten Mittheilung. Die Details der weitschweifigen Betrachtungen und Beobachtungen dürften höchstens für den Specialisten von Interesse sein; weshalb auch hier auf das Original verwiesen werden darf.

Horstmann.

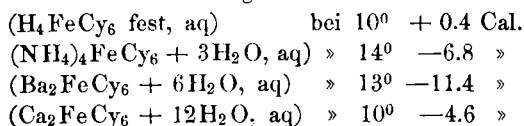
Doubles décompositions des sels haloïdes du mercure; conclusions von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 760). Nochmalige Fortsetzung mit zahlreichen Details. In dem Schlussresumé wird betont, dass bei allen untersuchten Umsetzungen dasjenige System sich vorzugsweise bilde, welches bei seiner Entstehung die grösste Wärme entwickelt, wobei die Bildungswärme der Doppelverbindungen wesentlich mitwirkt. Wo die Beobachtungen auf theilweise Umsetzung schliessen lassen, kann dieselbe durch Bildung saurer Salze und durch die Dissociation der Doppelverbindungen in der Lösung erklärt werden. Kurz, Hr. Berthelot findet, dass weder die Stärke der Säuren nach den gewöhnlichen Schätzungen, noch sonst irgend welche Affinitätscoëfficienten, noch Löslichkeit oder Unlöslichkeit im Sinne Berthollet's, die Resultate beherrschen, sondern einzig und allein die in dem *Essai de Mécanique chimique* entwickelten Prinzipien. Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure und einiger Ferrocyanüre von Joannis (*Compt. rend.* 94, 725). Verfasser mass zur Vervollständigung der thermischen Daten bezüglich der Ferrocyanverbindungen folgende Wärmemengen:

Neutralisationswärmen.



Lösungswärmen:



Neutralisationsversuche mit der Hälfte der Basen ergaben jeweils, dass die entwickelte Wärmemenge der Menge der Base proportional ist, bis zur völligen Sättigung. Die Ferrocyanwasserstoffsäure verhält sich demnach auch thermisch wie eine sehr starke, vierbasische Säure. Ihre Neutralisationswärme kommt derjenigen der Salzsäure gleich (und ist viel grösser als diejenige der Blausäure). Horstmann.

Bildungswärme der Sulfoeyansäure und einiger Sulfoeyanate von Joannis (*Compt. rend.* 94, 797). Verfasser hat für folgende Vorgänge die Wärmeentwicklung gemessen:

$(2\text{KCy aq}, \text{K}_2\text{S}_3 \text{ aq}) + 30.86 \text{ Cal.}$ (Die Umsetzung nach der Gleichung $2\text{KC}_y + \text{K}_2\text{S}_3 = 2\text{KSC}_y + \text{K}_2\text{S}$ geht sehr langsam vor sich, und ist deshalb diese Zahl nicht sehr zuverlässig.)

(KSCy, aq)	bei 13°	— 6.13 Cal.
(HSCy _{aq} , KOH _{aq})	» 15°	+ 14.0 »
(HSCy _{aq} , NaOH _{aq})	» 14°	+ 14.12 »
(HSCy _{aq} , NH ₃ _{aq})	» 14.5°	+ 12.55 »
(NH ₄ SCy, aq)	» 12°	— 5.67 »
(HSCy _{aq} , AgNO ₃)	» 15°	+ 22.44 »
(2KSCy _{aq} , Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂)	» 14°	+ 7.36 »
(2KSCy _{aq} , HgCl ₂ _{aq})	» 13.5°	+ 14.6 »

Die Bildungswärmen der Sulfoeyanate, die sich nach diesen Zahlen berechnen, liegen zwischen den Bildungswärmen der entsprechenden Jodüre und Bromüre.

Horstmann.

Ueber den Einfluss der Masse bei der gegenseitigen Ersetzung der Halogene von A. Potilitzin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 82). Wenn Brom nicht in äquivalenten, sondern in grösseren Mengen auf Chlormetalle einwirkt, so ist die Menge des verdrängten Chlors desto grösser, je mehr Brom angewendet wird. Die absolute Grösse der Verdrängung jedoch ist, bei gleichem Verhältniss der Massen der reagirenden Körper, für die verschiedenen Chlormetalle verschieden und wird, ganz so wie bei der Einwirkung in äquivalenten Mengen (*diese Berichte* XIV, 2044), nur durch das Atomgewicht der Metalle bedingt. Die Grösse der Verdrängung wächst anfänglich proportional den Quadratwurzeln aus den die Anzahl der Bromäquivalente angegebenden Zahlen; bei fortgesetzter Vergrösserung der angewandten Brommasse aber wird die Zunahme der Grösse des verdrängten Chlors immer geringer und muss zuletzt gleich Null werden. Folgende Tabelle zeigt in Procenten die, jedesmal aus zwei oder mehreren Versuchen abgeleiteten, mittleren Chlormengen an, welche bei fortwährend steigender Menge des Broms von letzterem verdrängt werden.

Me = Metalle	Na	K	Ag	Ca	Sr	Ba	Pb	Hg	Bi
MeCl + $\frac{1}{4}$ Br	—	—	14.69	—	—	—	—	—	—
» 1 »	5.57	9.78	27.28	2.5	5.21	7.78	12.43	12.02	5.38
» 3 »	—	14.70	—	—	—	—	—	—	—
» 4 »	11.51	17.91	49.0	—	—	17.45	20.47	22.76	9.16
» 6.5 »	—	—	60.08	—	—	18.59	—	—	—
» 8.6 »	—	—	66.23	—	—	—	—	—	—
» 9.0 »	—	28.90	—	8.28	14.12	22.48	33.81	—	—
» 9.25 »	—	—	67.08	—	—	—	—	—	—
» 9.41 »	—	—	67.89	—	—	—	—	—	—
» 11.8 »	—	—	—	—	—	—	36.21	—	—
» 15 »	—	—	78.24	—	—	31.13	—	—	—
» 16 »	—	30.75	—	—	—	—	—	—	—
» 20 »	—	—	—	—	—	31.05	—	—	—
» 25 »	—	39.91	—	—	—	34.71	—	—	—
» 35 »	—	—	—	—	—	40.31	—	—	—
» 51 »	—	—	—	—	—	—	58.46	—	—
» 81 »	—	—	—	—	—	45.42	—	—	—
» 100 »	—	—	—	—	—	43.33—44.84	—	—	—

Alle Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt, in deren Mitte sich das Chlormetall in einem Porzellanschiffchen befand und deren Enden etwas heruntergebogen waren. Die erforderliche Menge des Broms befand sich in dem einen Ende der Röhre und wurde nun während des 2 bis 3 Stunden dauernden Versuches abwechselnd aus dem einen in das andere Ende getrieben. Die Temperatur des auf einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzten Rohres schwankte zwischen 400° und 450° . Die meisten der in der Tabelle angeführten Zahlen zeigen jedenfalls nicht die Grenzen der möglichen Verdrängungen an, die aller Wahrscheinlichkeit nach von der Temperatur abhängen, denn je höher die letztere, desto schneller wird die Grenze der Verdrängung erreicht. Dass auch hier die Atomgewichte der als Chlorverbindungen angewandten Metalle und die Masse des Broms bedingend sind, zeigt folgende Tabelle:

Me = Metalle . .	Na (T = 250°)	K (T = 260°)
MeCl + Br . .	2.77 pCt.	4.88 pCt.
» —4 » . .	5.21 »	8.00 »
» —9 » . .	9.13 »	—

Die Versuche mit Chlorsilber, in welchen die zugeschmolzenen Röhren 3—4 Stunden lang im Luftbade auf 315° erhitzt wurden, ergaben im Mittel bei Anwendungen von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 4, 9, 12 und 25 Aequivalenten Brom: 11.37, 18.16, 26.52, 48.26, 58.60, 67.79 und 67.03 pCt. verdrängten Chlors. Bei einer Versuchsdauer von $6\frac{1}{4}$ Stunden verdrängten 12 und 25 Aequivalente Brom 71.30 und 70.79 pCt. Chlor. Bei Anwendung von mehr als 12 Aequivalenten Brom übt also die weitere Zunahme der Masse desselben schon keinen Einfluss mehr auf die Menge des verdrängten Chlors aus. Wie viel Brom man also auch anwenden mag, bei einer gegebenen Temperatur und einer bestimmten Dauer wird immer nur eine bestimmte Menge von Chlor verdrängt werden. Dasselbe lässt sich über den Einfluss der Temperatur und der Dauer sagen. In gewissen Grenzen wenigstens besteht bei einem bestimmten Verhältniss zwischen den Mengen des Broms und des Chlors (als Chlormetall) eine konstante Verdrängungsgrösse, die weder von der Temperatur, noch von der Dauer abhängt. Beim Einwirken von 1 bis 4 Aequivalenten Brom auf Chlorsilber z. B. werden sowohl bei 315° , als auch bei 400 bis 450° ein und dieselben Chlormengen verdrängt. Bei Anwendung von äquivalenten Mengen Brom und BaCl_2 werden immer ungefähr 7.7 pCt. Chlor verdrängt, einerlei ob der Versuch $1\frac{1}{2}$ oder 6 Stunden dauert. — In allen in vorliegender Arbeit angeführten Versuchen sieht Ver-

fasser wieder eine Bestätigung seiner Ansicht, dass die Richtung einer Reaktion nicht durch die sich dabei ausscheidende Wärmemenge, sondern durch das Atomgewicht, die Werthigkeit, die Masse der reagirenden Körper und die Temperatur bedingt wird. Chlor und Brom können sich gegenseitig verdrängen. Werden z. B. Bromdämpfe über Chlorsilber geleitet, so lässt sich das Chlor vollständig verdrängen. Bei 3 Stunden 40 Minuten währendem Ueberleiten von Brom über 0.8065 g Chlorsilber erhielt Verfasser 99.20 pCt. Bromsilber. Jawein.

Anorganische Chemie.

Ueber das unterschwefligsaure (hydroschwefligsaure) Natron von Bernthsen (*Ann.* 211, 285—305). In der vorliegenden Abhandlung sucht Verfasser durch neue Thatsachen zu belegen, dass das hydroschwefligsaure Natron die von ihm aufgestellte Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ besitze und nicht die von Schützenberger angegebene NaHSO_3 .

Finner.

Ueber die Wirkung von Schwefelsäure auf Zink und Zinn von M. M. Pattison-Muir und C. E. Robbs (*Chem. News* 45, 69). Schwefelsäure, welche auf $7\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 bis 4 H_2O enthielt, wirkte erst bei 200° bis 210° C. auf Zink ein; es entstand kein Schwefelwasserstoff, aber viel schweflige Säure und mit abnehmender Concentration wachsende Mengen Schwefel; $7\text{H}_2\text{SO}_4 : 6\text{H}_2\text{O}$ lieferten bei gleicher Temperatur viel Schwefelwasserstoff, beträchtliche Mengen Schwefel, aber keine schweflige Säure. Die Säuren mit 1, 2 und 8 Atomen H_2O auf $1\text{H}_2\text{SO}_4$ begannen schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff zu entwickeln, deren Menge mit der Temperatur sich steigerte, nur bei der ersten der drei Concentrationen wurde noch Schwefel in beträchtlicher Menge niedergeschlagen. Aus den noch verdünnteren Säuren entstand bei niedrigeren Temperaturen fast nur Wasserstoff; erst bei 100° und darüber mischten sich deutlichere Mengen Schwefelwasserstoff bei. — Auf Zinn wirkten die Säuren $7\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei 20° C. nur wenig; erstere gab Spuren von schwefliger Säure und Schwefel, letztere von Schwefelwasserstoff und Schwefel; bei 110 — 120° C. entwickelten sich aus ersterer grosse Mengen schwefliger Säure und Schwefel, aus letzterer Spuren von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. (Siehe auch *diese Berichte* XIII, 1478.)

Schertel.

Ueber ein Schwefeloxychlorür von J. Ogier (*Compt. rend.* 94, 446 und *Soc. chim.* 37, 293). Erhitzt man gleiche Gewichttheile von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 mehrere Stunden in ge-

schlossener Röhre auf 250°, so entweicht beim Öffnen der Röhre viel schweflige Säure, und die rothe Flüssigkeit liefert beim Fractioniren erst unter vermindertem, dann bei gewöhnlichem Druck eine bei 60 — 61° siedende, tief rothe Flüssigkeit von der Zusammensetzung S_2OCl_4 . Dieselbe Verbindung entsteht, wenn auch schwieriger, beim Erhitzen von Schwefelchlorür, Thionylchlorid und Chlor auf 250° ($S_2Cl_2 + 2SOCl_2 + 2Cl = 2S_2OCl_4$). Die Verbindung besitzt noch stärkeren Geruch als Schwefelchlorür, hat bei 0° das specifische Gewicht 1.656, wird durch Wasser in complexer Weise zersetzt, indem Schwefel sich abscheidet und Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure und beträchtliche Mengen von Thionsäuren sich bilden, zerfällt sehr leicht beim Erhitzen schon unter 100° in Schwefelchlorür, schweflige Säure und Chlor, so dass auch die fractionirte Destillation nur unter erheblichem Verlust auszuführen ist ($4S_2OCl_4 = 2SO_2 + 3S_2Cl_2 + 5Cl_2$) und wird durch absoluten Alkohol ohne Abscheidung von Schwefel zersetzt, indem sich Salzsäure, Chloräthyl und schweflige Säure entwickeln. Destillirt man die alkoholische Lösung, so geht zunächst der überschüssige Alkohol über, dann scheidet sich plötzlich Schwefel in grosser Menge ab und schliesslich destillirt bei 150° die Hauptmenge, welche den neutralen Schwefligsäureäther darstellt. Die bei vermindertem Druck bestimmte Dampfdichte wurde = 3.9 gefunden, so dass die Verbindung im Dampfzustande 4 Volumen erfüllen würde.

Pinner.

Ueber die Sättigung der Phosphorsäure durch Basen und über die chemische Neutralität von A. Joly (*Compt. rend.* 94, 529). Nach den Versuchen von Berthelot und Louguinine braucht die mit Lakmus roth gefärbte Phosphorsäure ungefähr 1.5 Aequivalente von Kalium- oder Natriumhydrat bis zum Eintreten der übrigens nicht scharf zu beobachtenden Neutralität. Verfasser hat diese Versuche wieder aufgenommen, aber als Indicator nicht Lakmus benutzt, sondern *Orange No. 3 (Poirrier)* und ausserdem *Helianthin*. Beide sind Azofarbstoffe, die durch freie Säuren roth gefärbt werden, während sie in Salzlösungen gelb sind. Hierbei stellte sich heraus, dass zur Neutralisation der Phosphorsäure genau 1 Aequivalent Alkali nothwendig ist, ebenso, dass in einer Lösung von Na_2HPO_4 erst nach Zusatz von 1 Aequivalent Salzsäure oder Schwefelsäure Rothfärbung des Farbstoffes eintritt.

Pinner.

Ueber die chemische Zusammensetzung der »Pennant Grits« in unmittelbarer Nähe und in einiger Entfernung von Kohlen-schichten von Eduard Wethered (*Chem. Soc.* 1882, 79—84). Verfasser belegt durch eine Reihe von Analysen, dass der als »Pennant Grit« bezeichnete Sandstein der westlichen Kohlenlager Englands im Contacte mit Kohlenflötzen und in geringer Entfernung von denselben thonige Beschaffenheit annimmt.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Salz auf geschmolzenes Kupfer in verschiedenen Graden der Uebergare von R. Monger (*Chem. News* 45, 80). Der Verfasser liess Kupfer in geschmolzenes Salz eintropfen und etwa 10 Minuten unter der Salzdecke im Ofen. Der Kupferregulus zeigte nach dem Erkalten stets die Eigenschaften des hammerbaren und hatte je nach dem Grade der Uebergare, in welchem er sich befunden, an Gewicht verloren; (0.47—4 pCt.). Bei wiederholter, gleicher Behandlung erlitt er keinen Gewichtsverlust mehr. Verfasser berechnet den Verlust als Kupferoxydul und glaubt auf seine Beobachtung eine rasche Methode der Bestimmung von Kupferoxydul im Kupfer gründen zu können.

Schertel.

Eine neue Art von Borwolframaten von D. Klein (*Bull. soc. chim.* 37, 202—208). Da das früher (*diese Berichte* XIV, 360, 254) beschriebene Tetranatriumborduodeciwolframat $12\text{WO}_3 \cdot \text{Bo}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 21\text{aq}$ sich von dem Kaliumsalz $12\text{WO}_3 \cdot \text{Bo}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 15\text{aq}$ in seinem Verhalten gegen siedende Salzsäure wesentlich unterscheidet — letzteres wird erst nach wiederholter Digestion, ersteres nach einigen Augenblicken unter Abscheidung von Wolframsäure zerlegt, — so hat der Verfasser das Natriumsalz in Salze mit anderen Basen übergeführt und dabei erkannt, dass dabei eine neue Art von Salzen: Borquatordeciwolframate entstehen, dass also das Natriumsalz einer anderen Reihe als das eingangs erwähnte Kaliumsalz angehört. — Das Baryumsalz wird aus dem Natriumsalz gewonnen, wenn man eine warme, gesättigte Lösung des letzteren mit einem kleinen Ueberschuss siedend gesättigter Chlorbaryumlösung versetzt: es wird dabei etwas Salzsäure frei, und man darf daher nicht kochen, weil sonst Zersetzung des Baryumborowolframates unter Abscheidung von Wolframsäure eintreten würde. Nach dem Erkalten scheidet sich ein weisses, anscheinend krystallinisches Salz aus, welches aus möglichst wenig lauem Wasser umkrystallisirt, eine schwammige, hygroskopische Masse darstellt. Durch Kochen der Lösung bildet sich Wolframsäure und Baryumwolframborat; durch wiederholtes Unkrystallisiren aus Wasser zerlegt sich die Substanz und zwar wahrscheinlich in eine Borwolfram- oder Metawolframsäure und ein basisches Salz; diese Zerlegung wird hintangehalten und die Krystallisation begünstigt durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Der Wassergehalt des Salzes schwankt, es scheint zu effloresciren. Bei 160° getrocknet, zeigt es die Formel $14\text{WO}_3 \cdot \text{Bo}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Mit Salzsäure zur Trockniss gebracht und dann mit Salzsäure wieder aufgenommen, hinterlässt das Salz im Mittel 14.79 pCt. unlöslicher Wolframsäure. — Das Kaliumsalz, $14\text{WO}_3 \cdot \text{Bo}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} + 21\text{aq}$, feine Nadeln, wurde aus dem Baryumsalz und Kaliumsulfat bereitet. Es scheidet, mit Salzsäure gekocht, voluminöse Wolframsäure ab. — Das Silbersalz, $14\text{WO}_3 \cdot \text{Bo}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} + 7\text{aq}$, wird aus dem Baryumsalz

und Silbernitrat in Form eines weissen Krystallpulvers gewonnen, welches in der Kälte fast gar nicht, in der Hitze nur spärlich löslich ist. Bei der Calcination (Wasserbestimmung) zerfällt es partiell unter Abscheidung metallischen Silbers (Schwärzung). — Die Säure scheint Doppelsalze zu bilden: setzt man Chlorbaryumlösung (nicht im Ueberschuss) zu jener Lösung, welche, mit Salzsäure angesäuert, das eingangs erwähnte Natriumsalz liefert (vergleiche *diese Berichte* XIV, 254, 360), und filtrirt darnach von der entstandenen pulverigen Fällung ab, so giebt das Filtrat Kryställchen, welche in der Kälte sehr schwach, in der Hitze stärker löslich sind. Die Analyse führte zur Formel $12 \text{WO}_3 \cdot \text{Bo}_2 \text{O}_3 (3\frac{1}{2} \text{BaO} \cdot 1\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O}) 6\text{H}_2\text{O} + 29 \text{aq}$. Das analog zusammengesetzte Natriumstrontiumdoppelsalz bildet sich aus möglichst concentrirten Lösungen in ähnlicher Weise; es stellt ein schweres nach 24 Stunden krystallinisch erstarrendes Oel dar. Die beiden Doppelsalze sind indess vielleicht als Molekularverbindungen je zweier Salze aufzufassen. Freie Borquatuordeciwolframsäure liess sich aus dem Mercurosalz, dem einzigen fast unlöslichen Salz, nicht bereiten: im Vacuum eingeengt, schied sie Wolframsäure ab. Verfasser konnte trotz seiner Bemühungen das Bor nicht anders als aus der Differenz (nach dem Verjagen mit Flusssäure) bestimmen, was er in Anbetracht der complexen Natur der Verbindungen bedauert.

Gabriel.

Ueber die Beständigkeit des Kupferoxydhydrates von D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* 37, 197—202). Verfasser hat den Einfluss gewisser Lösungen (Alkalien, Salze etc.) auf die Beständigkeit des Kupferoxydhydrates bei verschiedenen Temperaturen untersucht. — Das zu den Versuchen benutzte, völlig reine, von schwarzen Partien freie Kupferoxydhydrat wurde durch Zusammengiessen äusserst verdünnter Lösungen von Natron und von Kupfersulfat bei Gegenwart von Eis bereitet, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an einem kühlen Orte aufbewahrt. — Aus der ersten Versuchsreihe ergiebt sich eine zunehmende Zersetzbarkeit des Oxydhydrates (bei etwa 6° und einwöchentlicher Wirkungsdauer) bei nachstehender Reihenfolge: Wasser. Natronlange von 0.25 pCt. Natronlange von 1 pCt. Natriumacetat von 10 pCt. Natronlange von 2 pCt., Natriumsulfat von 10 pCt. Dagegen blieb das Kupferoxydhydrat mit 10 procentiger Chlorcalcium- oder Zuckerlösung mehrere Monate lang unverändert blau. Die eigenthümliche Erscheinung, dass verdünnte Natronlange das Oxydhydrat stärker zerlegt als concentrirte, wurde noch besonders geprüft: so wurde z. B. Oxydhydrat nach 48 Stunden bei 6—7° mit 0.2 procentiger Lauge schwarz, während es mit 10 procentiger blau blieb. Auf Grund der zweiten Versuchsreihe gruppiren sich, nach zunehmender Zersetzungskraft geordnet, die angewandten Substanzen folgendermaassen: Soda von 5 pCt., Wasser, Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium (von je 10 pCt.). Kaliumchlorat und Mangansulfat entziehen bei 8—9° in 24 Stunden dem Oxydhydrat

kein Wasser; Nickelsulfat giebt eine apfelgrüne Färbung (wahrscheinlich ein basisches Kupfernickeldoppelsalz) und Bleinitrat wird theilweis in Kupferniträt und Bleioxydhydrat verwandelt.

Den Einfluss der verschiedenen Lösungen auf den Wärmegrad, bei welchem Kupferoxydhydrat Wasser verliert, zeigt folgende Tabelle:

Natriumcarbonat . . .	von 5 pCt.	50 ^o
Kaliumchlorid . . .	» 10 »	71 ^o
Natronlauge . . .	» 10 »	74 ^o
Wasser . . .	» — »	77 ^o
Natriumacetat . . .	» 10 »	78 ^o
Natriumsulfat . . .	» 10 »	79 ^o
Natronlauge . . .	» — »	83 ^o
» . . .	» 0.5 »	84 ^o
Kaliumbromid . . .	» 10 »	85 ^o
Kaliumchlorat . . .	» — »	85 ^o
Kaliumjodid . . .	» 10 »	86 ^o
Calciumchlorid . . .	» 10 »	} Das Oxyhydrat bleibt selbst bei 100 ^o blau.
Mangansulfat . . .	» 10—0.3 pCt.	
Zucker . . .	» 10 pCt.	

Feuchtes Kupferoxydhydrat besitzt übrigens die Eigenschaft aus Alkalialzlösungen gewisse Mengen Alkali freizumachen (vergl. *diese Berichte* XIV, 836); liegt z. B. Chlornatrium vor, so verbindet sich das Chlor mit dem überschüssigen Oxydhydrat zu Kupferoxychlorid.

Gabriel.

Ueber Chromsäure und deren Salze von Maurice Prud'homme und Felix Binder (*Bull. soc. chim.* 37, 194—196). Dass bei der Doppelzersetzung zwischen Kaliumbichromat und gewissen Metallsalzen (z. B. Baryumchlorid) Monochromat und freie Chromsäure entsteht, erscheint den Verfassern als eine neue Stütze der Ansicht, dass die Bichromate eine Molekularverbindung von Monochromat mit leicht abspaltbarer Chromsäure sind; thatsächlich kann man gewisse Chromate (NH₄, K, Na u. s. w.) durch Einwirkung freier Chromsäure in Bichromate überführen. Umgekehrt entsteht oft aus Kaliumbichromat und einer alkalischen Erde oder deren Carbonat ein Doppelsalz der Chromsäure, während mit Zink-, Aluminium-, Kupfer-, Chromhydroxyd u. s. w. Kaliumchromat und das Chromat der betreffenden Base gebildet wird. Diese Darstellung ist für manche Chromate (z. B. des Zinks) sehr geeignet, welche sonst nur aus freier Chromsäure und dem entsprechenden Oxyd bereitet werden können. Giesst man in Natriumbisulfatlösung von 30^o Baumé genügend concentrirte Kaliumbichromatlösung, so wird die Flüssigkeit grün und erstarrt in Folge der Bildung von Chromoxyd: ist Bichromat im Ueberschuss vorhanden, so erhält man braunes chromsaures Chromoxyd. Wie Natriumbisulfat wirkt

Schwefelwasserstoff oder Natriumhyposulfit auf Kaliumbichromat (vgl. O. Popp, *diese Berichte* IV, 58).

Gabriel.

Allmähliche Veränderung des Eisenoxydhydrates von D. Tommasi und G. Pellizzari (*Bull. soc. chim.* **37**, 196—197). In 3 Flaschen mit Glasstopfen bewahrte man fast gleiche Mengen Eisenoxydhydrat ein Jahr lang, und zwar No. 1 im Sonnenlicht, No. 2 im zerstreuten Tageslicht, No. 3 im Dunkeln. Darnach wurde der nicht mehr gelatinöse und braunroth gewordene (zuvor braune) Inhalt auf seinen Gehalt an normalem und modificirtem Eisenoxydhydrat mittelst verdünnter Salzsäure (4—5 pCt. concentrirte Säure enthaltend) geprüft, ferner das colloidale Eisenoxyd (Graham) vom salzsäureunlöslichen Oxyd mit Wasser getrennt und dann mit Natriumsulfat gefüllt. Es ergab sich dabei:

	I.	II.	III.
Fe ₂ O ₃ löslich in HCl	67.075	67.962	72.876
löslich in H ₂ O	0.281	0.281	0.338
unlöslich in HCl	32.644	31.757	26.786

Aus den Versuchen folgt, dass bei kurzem Aufbewahren von Eisenoxydhydrat unter Wasser nur ein kleiner Theil Säure unlöslich wird, dass daneben geringe Mengen colloidalen Oxydes sich bilden, dass das Licht die Umwandlung sehr wenig beeinflusst, und dass direktes Sonnenlicht — wahrscheinlich weil wärmer — etwas stärker als diffuses wirkt.

Gabriel.

Ueber die Reaktion von Chromsäureanhydrid mit Schwefelsäure von C. F. Cross und A. Higgin (*Chem. Soc.* 1882, 113—115). Die lavendelgrüne unlösliche Verbindung, welche unter Sauerstoffentwicklung entsteht, wenn wasserfreie Chromsäure mit Schwefelsäure bis nahe zum Siedepunkt der letzteren erhitzt wird, hat nach den Verfassern keine constante Zusammensetzung; eine Analyse ergab Zahlen, welche zur Formel 4Cr₂O₃ · 7H₂O · 13SO₃ passten. Doppeltchromsaures Kali giebt unter den gleichen Umständen eine körnige, grasgrüne, kalihaltige Verbindung.

Schertel.

Ueber das Vorkommen von krystallisirtem Paraffin in Hohlräumen einer Basaltlava von Paternò in der Nähe des Aetna von Orazio Silvestri (*Gazz. Chim. Ital.* XII, 9). Verfasser, welcher bereits früher paraffinhaltige Kohlenwasserstoffe in Poren und Blasen der Lava des Aetna untersucht hatte, (die Poren sind mit Kalkspath und Arragonit ausgekleidet; siehe Sitzungsberichte der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde in Bonn. Sitzung der physik. Section vom 19. Februar 1877. D. Ref.) hat nun auch solche Blasen angefüllt mit krystallisirtem Paraffin gefunden. Sein Schmelzpunkt lag bei 56° C.

Schertel.

**Ueber die chemische Zusammensetzung einiger Flüssigkeits-
einschlüsse in natürlichen Schwefelkrystallen von Sicilien** von
Orazio Silvestri (*Gazz. Chim. Ital.* XII, 7). Lamellar ausgebildete
rhombische Schwefelkrystalle von der Schwefelgrube del Pozzo in
Valguarnera zeigen zwischen den Blättern Einschlüsse von farbloser
Flüssigkeit, wechselnd mit Gasblasen. Die geruchlose, neutrale
Flüssigkeit, von welcher etwa 6 ccm gesammelt wurden, hinterliess
0.1033 pCt. festen Rückstand, welcher aus 53.527 pCt. Chlornatrium,
1.342 pCt. Chlorcalcium, 45.131 pCt. Natriumsulfat bestand und vor
dem Spektroskop noch Spuren von Kalium, Strontium und Baryum
erkennen liess.

Schertel.

**Versuche mit Legirungen von Blei, Kupfer und Antimon,
um deren Werth und Brauchbarkeit bei Verwendung zu Schwefel-
säurekammern zu ermitteln** von John Glover. (*Aus den Ver-
handlungen der »Newcastle-upon Tyne Chemical Society«.* *Chem. News* 45
105.) — Platten der verschiedenen Legirungen wurden in die Blei-
kammern gehängt und 110 Tage in denselben gelassen. In dieser Zeit
erfuhr reines Blei 7.5 pCt. Verlust; Legirungen von Blei mit 0.1 bis
0.75 pCt. Kupfer mit wachsendem Kupfergehalte zunehmende Verluste
von 7.1 — 8.7 pCt.; Bleiantimonlegirungen (0.1 — 0.5 pCt. Antimon)
Verluste von 8.1 — 11.9 pCt. Versuche von Cookson, bei welchen
Bleiantimonlegirungen (0.1—1 pCt. Antimon) mit Schwefelsäuren ver-
schiedener Concentration erhitzt worden waren, haben ergeben, dass
durch stärkere Säuren die Legirungen stärker angegriffen werden als
reines Blei, während in einer Säure von 1.55 specifischem Gewicht
die Abnutzung etwas geringer war als die von reinem Blei.

Schertel.

Ein Manganeisenerz aus der Umgegend St. Petersburgs von
N. Ljubavin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (2) 79).
Die Analyse dieses bei Pargala unter dem Rasen vorkommenden Erzes
ergab:

In Salzsäure und Sodalösung unlöslichen Rückstand .	9.67 pCt.
In Sodalösung lösliche Kieselerde	4.27 »
Thonerde	5.52 »
Eisenoxyd	48.54 »
Manganhyperoxyd	15.86 »
Manganoxydul	5.90 »
Kalk	0.67 »
Magnesia	0.11 »
Wasser und organische Stoffe (aus der Differenz) .	9.16 »

Die Bildung dieses Erzes scheint auch noch jetzt vor sich zu
gehen, und zwar durch Auslaugen des an der Fundstätte vorkommenden
Gerölles von Rapakivigranit. Manganbestimmungen im Orthoklas aus

erratischem Granit ergaben in einem Falle 0.66 pCt., im anderen 0.36 pCt. MnO. Verfasser meint, dass dieser Mangangehalt die rosenrothe Färbung des Orthoklases bedingen könne. —
Jawein.

Organische Chemie.

Ueber Butylierung des Anilins von Arth. Studer (*Ann.* 211, 234—248) ist bereits in *diesen Berichten* XIV, 1472 und 2186 mitgetheilt.
Pinner.

Ueber ein Hydramid der Fettreihe (Triisobutylidendiamin) von A. Lipp (*Ann.* 211, 344) ist bereits in *diesen Berichten* XIV, 1746 mitgetheilt.
Pinner.

Ueber Angelicaöl von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* 37, 107—110), vergl. *diese Berichte* XV, 254.
Gabriel.

Einfluss der Wärme und der Glycerinmengen auf die Zersetzung der Oxalsäure von Lorin (*Bull. soc. chim.* 37, 104—107), vergl. *diese Berichte* XV, 249.

I. Wenn man bei 108° 1 Aequivalent Glycerin mit 1 Aequivalent gewöhnlicher Oxalsäure in kleinen Antheilen, indem man jedesmal die Gasentwicklung zu Ende kommen lässt, versetzt, so wird anfänglich mehr Wasser frei, als der entwickelten Kohlensäure und dem bei der Aetherification abgespaltenen Wasser entspricht: die Oxalsäure giebt also zunächst einfach Krystallwasser ab. Später hört die Wasser- (und ebenso die Ameisensäure-) Entwicklung fast gänzlich auf, obgleich noch viel Kohlensäure frei wird, und schliesslich ist das entwichene Wasser genau dem Krystallwasser plus dem bei der Aetherification gebildeten gleich, indem etwa 91 pCt. der Ameisensäure vom Glycerin fixirt werden. Dieselben Erscheinungen treten bei weiteren Zusätzen modifizirt auf: die Oxalsäure deplacirt einen Theil der gebundenen Ameisensäure, die neu gebildete entweicht zum Theil, theils wird sie vom Glycerin aufgenommen; beim dritten Zusatz ist das Glycerin fast völlig gesättigt. 43 g Ameisensäure sind dabei frei geworden; beim vierten Zusatz entsteht aus 1 Aequivalent Oxalsäure genau 1 Aequivalent Ameisensäure und das Krystallwasser. Nach 6 Zusätzen entsprach die fehlende und ebenso die im Rückstand verbliebene Ameisensäure einem Sesquiformin, oder einem Gemisch von Mono- und Diformin. — Während die anfänglich übergehende Ameisensäure unter 56.1 pCt. enthielt (56.1 pCt. entspricht der Formel $\text{CH}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), war sie beim dritten und vierten Zusatz 62.5 respektive 61 procentig.

II. Lässt man mehrere Aequivalente Oxalsäure auf einmal (gegen 1 Aequivalent Glycerin) wirken, so wird der Process complicirter, weil gleichzeitig Kohlenoxyd (ca. 1 pCt.) entwickelt und besonders anfangs etwas Oxalsäure mit fortgeführt wird. Bei 5 Aequivalenten Oxalsäure entsprach die gebundene Ameisensäure im Rückstand einem Poly- (vorherrschend Di-) Formin.

III. Modifikationen für die industrielle Bereitung der Ameisensäure ergeben sich aus folgendem: 10 Aequivalente Oxalsäure (1250 g mit einem Male) zu 1 Aequivalent Glycerin gaben 595 g Ameisensäure von 44.6 pCt.; 10 Aequivalente Oxalsäure zum Rückstand gefügt, lieferten 667 g von 54.7 pCt., nochmals 10 Aequivalente gaben 656 g von 63.4 pCt. Aus 24 Aequivalenten Oxalsäure (3024 g) mit 200 g Glycerin entstanden über freiem Feuer 1941 g Ameisensäure von 54.8 pCt.; 107 Aequivalente trockner Oxalsäure in mehreren Antheilen mit 2 Aequivalenten Glycerin im Oelbad vermischt, gaben 5090 g Ameisensäure von 92.3 pCt.

IV. 73.6 Aequivalente (= 1008 g) Oxalsäure auf 10 g Glycerin gaben 631 g Ameisensäure von 49.2 pCt. Das entweichende Gas enthielt anfangs 15, gegen Ende 4.5 pCt. Kohlenoxyd, während ohne Zusatz von Glycerin 467 g von 13.85 pCt. entstanden und das Gas 45 pCt. Kohlenoxyd aufwies. 146 Aequivalente (= 2000 g) Oxalsäure mit 10 g Glycerin lieferten 1216 g Ameisensäure von 47 pCt. 368 Aequivalente (= 1000 g) Oxalsäure auf 2 g Glycerin gaben 587 g Ameisensäure von 30 pCt., d. h. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute und doppelt soviel, als ohne Glycerin erhalten wurde: das Gas enthielt anfangs 30 bis schliesslich 17 pCt. Kohlenoxyd.

V. Darstellung krystallisirbarer Ameisensäure. Auf 50 g Formin (Rückstand früherer Darstellungen) giebt man im Oelbade mit einem Male 630 g trockner Oxalsäure und erhitzt 2 Stunden im Oelbad: es resultiren 291 g Ameisensäure von 98 pCt., welche durch Ausfrierenlassen weiter concentrirt wird.

VI. Wird trockne Oxalsäure für sich erhitzt, so destillirt mehr als $\frac{2}{3}$ der theoretischen Menge Ameisensäure über, welche (von etwas Oxalsäure befreit) der Formel $\text{CH}_2\text{O}_2 + \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

VII. Aus den Versuchen ergibt sich, dass mit dem Mengenverhältnissen zwischen Oxalsäure und Glycerin die Zersetzung der Oxalsäure und die Stärke der Ameisensäure schwankt, und dass das Endprodukt ein Polyformin und zwar ein Mono- oder Difformin oder ein Gemisch beider je nach den Versuchsbedingungen ist. Gabriel.

Ueber β -Chlorpropylidenchlorid, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ von P. van Romburgh (*Bull. Soc. Chim.* **37**, 98—103; vergl. *diese Berichte* XV, 244 ff.). Die bei der Behandlung von Acrolein mit Phosphorsuperchlorid resultirenden, über 120° siedenden Destillate

gingen nach Abblasen mit Wasserdampf und wiederholter Fraktionierung wesentlich zwischen 140—150° über und zeigten in den Fraktionen von 142—146° annähernd die Zusammensetzung $C_3H_5Cl_3$ (berechnet 72.2 pCt. Cl, gefunden 71.33—71.43 pCt.). Der zu niedrige Chlorgehalt lässt sich jedoch nicht durch die Annahme erklären, dass ein Gemisch von gewöhnlichem Trichlorhydrin (Siedep. 158°) mit Dichlorglycid vorliege: wenigstens konnte aus einem Gemenge von Trichlorhydrin mit $\frac{1}{3}$ Volum β -Chlorallylchlorid (Siedep. 110°) schon durch viermalige Fraktionierung fast die ganze Menge des ersteren wieder abgeschieden werden. Da ferner durch Chlor das β -Chlorallylchlorid in ein bei 179—180° siedendes Tetrachlorid übergeht, während gewöhnliches Trichlorhydrin nicht merklich angegriffen wird (wie der Verfasser Oppenheim's Angaben [*diese Berichte* IV, 669] bestätigend fand), so müsste nach der Behandlung des vermeintlichen Gemisches mit Chlor der Siedepunkt der Hauptmasse auf 158° (Trichlorhydrin) steigen: der Versuch ergab dagegen, dass die Hauptmenge wieder zwischen 140—150° siedete und die Fraktion 146—148° jetzt scharf die Zusammensetzung $C_3H_5Cl_3$ zeigte. [Dampfdichtebestimmung; spezifisches Gewicht = 1.362 bei 15°; optisch inaktiv in 20 cm langer Schicht]. Es liegt also in der bei 146—148° siedenden Fraktion ein isomeres Trichlorhydrin war. Von Verbindungen der Formel $C_3H_5Cl_3$ sind, vorausgesetzt, dass höchstens 2 Chloratome an 1 Kohlenstoffatom sich befinden, und das ist bei der vorliegenden Substanz beinahe mit Sicherheit anzunehmen, 4 Isomere möglich; davon sind 3 bereits bekannt:

1) $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, Siedep. 158°; 2) $CHCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$, Siedep. 137°; 3) $CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, Siedep. 125°.

Es bleibt somit für den bei 146—148° siedenden Körper nur die Formel $CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, β -Chlorpropylidenchlorid, übrig; hiermit stimmt sein Verhalten gegen Kali überein: 4.5 g der Verbindung mit 20 g Kali erhitzt gaben nämlich neben Gasen oder sehr flüchtigen Produkten Destillate von unterhalb 90 bis über 120°; letztere wurden von neuem mit Kali behandelt; durch Fraktionieren liess sich abscheiden: Allylidenchlorid, $CH_2 : CH \cdot CHCl_2$, Siedep. 85° (durch Addition von Chlor in Tetrachlorpropan vom Siedepunkt 180° verwandelbar); daneben entstand etwas β -Chlorallylchlorid, $CH_2Cl \cdot CH : CHCl$ (Siedep. 110°). Die Abwesenheit jeder Spur der entsprechenden α -Verbindung wurde durch Einleiten von Chlor in die Fraktion 90 bis 115° dargethan, wobei kein Tropfen $CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ (Siedepunkt 165°) erhalten werden konnte.

Die Darstellung von β -Chlorpropylidenchlorid gelang, wie voranzusehen, auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Chlorpropionaldehyd, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COH$ (= Acroleinchlorhydrat; vergl. Krestownikoff, *diese Berichte* XII, 1487); die nur

schwache Reaktion musste durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Die Fraktion 140—150° des Reaktionsproduktes zeigte gegen Chlor und gegen Kalihydrat dasselbe Verhalten, wie das am Anfang dieser Abhandlung erwähnte, bei 140—150° siedende Nebenprodukt von der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Acrolein.

Gabriel.

Einwirkung von Cyankalium auf trichloressigsäures Kalium von E. Bourgoïn (*Compt. rend.* 94, 448). Hr. Bourgoïn hat (wie es scheint, ohne von den gleichen Versuchen von Claus, welche in den *Berichten* IX, 225 beschrieben sind, Kenntniss zu haben) Cyankalium auf trichloressigsäures Kalium einwirken lassen und hierbei, wie Claus, lediglich Kohlensäure und Chloroform erhalten. Dagegen hat er durch Einwirkung von Cyankalium auf freie Trichloressigsäure unterhalb 60° eine nach dem Ansäuern durch Aether ausziehbare, krystallisirende Substanz erhalten, die vorläufig noch nicht weiter untersucht ist.

Pinner.

Ueber das Produkt der Einwirkung von Alkalimetallen auf den Bernsteinsäureäthylester, den Succinylobernsteinsäureester von F. Herrmann (*Ann.* 211, 306—343). Wie in diesen *Berichten* VIII, 1039, X, 107 vom Verfasser bereits mitgeteilt worden ist, liefert die Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthyläther

den Succinylobernsteinsäureäther,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

dessen eingehende Untersuchung der Verfasser jetzt in einer ersten Abhandlung publicirt. Lässt man den Aether in alkalischer Lösung einige Zeit stehen, so wird er verseift, zugleich aber bilden sich einige Zersetzungsprodukte. So sind isolirt worden 1) der Monäthyläther der Succinylobernsteinsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ein grünlich weisses, sauer reagirendes Krystallpulver, in der Kälte schwer in Wasser, Weingeist und Aether löslich, das bei 98° unter Entwicklung von Kohlensäure schmilzt und dabei in Succinylopropionsäureäther,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$$
 eine gelbliche, nicht unzersetzt

destillirbare Flüssigkeit, übergeht; 2) die Succinylobernsteinsäure selbst, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \cdot (\text{CO}_2\text{H})_2$, ein gelblich weisses, mikrokrystallinisches Pulver, das in weingeistiger Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird und beim Erwärmen ebenfalls Kohlensäure abspaltet und übergeht in Chinontetrahydrür, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$. Letzteres krystallisirt in flachen, bei 75° schmelzenden Prismen, wird in wässriger Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt, färbt sich in alkalischer Lösung an der Luft allmählich braun und geht beim Behandeln mit Brom in Bromanil über; 3) eine mit dem Chinontetrahydrür gleich zusammen-

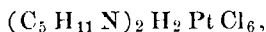
gesetzte Verbindung $C_6H_8O_2$, die aus Wasser, worin sie langsam, aber sehr reichlich löslich ist, mit $\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt, alsdann bei 110° wasserfrei wird und bei 170° unter Zersetzung schmilzt. Endlich 4) eine Säure $C_8H_{10}O_6$, die in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirt, bei 139° schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt, durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird und deren Baryumsalz, $C_8H_8O_6Ba + 2H_2O$, in farblosen Warzen krystallisirt. Auf Zusatz von Brom zu Succinylbernsteinsäureäther entsteht der Aethyläther der Chinonhydrodicarbonsäure, $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$, der aus Aether in grünlich gelben, blau fluorescirenden, kurzen, dicken Prismen krystallisirt, bei 133° schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt, leicht in Alkalien sich löst, dadurch aber äusserst leicht verseift wird. Hierbei entsteht wiederum zunächst der Monäthyläther der Säure $C_8H_5O_6 \cdot C_2H_5$, der aus Alkohol in hellgelben, glasglänzenden Prismen krystallisirt, in Wasser mit smaragdgrüner, in Alkohol mit intensive hellblauer Fluorescenz sich löst, bei 148° schmilzt, aber bei langsamem Erhitzen sich schon vorher bräunt, zwischen Uhrgläsern erhitzt sublimirt und durch Eisenchlorid violett bis blauviolett gefärbt wird. Seine Alkalisalze lösen sich in Wasser zu gelben, grün fluorescirenden Flüssigkeiten, das Baryumsalz, $(C_{10}H_9O_6)_2Ba + 5H_2O$, bildet grünlich gelbe, verfilzte, über Schwefelsäure verwitternde Nadeln, ebenso das etwas heller gefärbte Calciumsalz, $(C_{10}H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$. Ferner entsteht bei der Verseifung des Diäthyläthers die Chinonhydrodicarbonsäure, $C_8H_6O_6$, die sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser sich löst, aus ihren Salzen in der Kälte abgeschieden mit $2H_2O$ krystallisirt, aber das Krystallwasser schon beim Trocknen über Schwefelsäure verliert. Ihre wässrige Lösung ist grünlich gelb mit smaragdgrüner Fluorescenz. In Alkohol und Aether löst sie sich schwer zu hellblau fluorescirenden Flüssigkeiten. Mit Eisenchlorid giebt sie intensive Blaufärbung. Sie schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung. Durch Kaliumhydrat wird sie bei 280° noch nicht merklich angegriffen, bei höherer Temperatur unter Bildung von etwas Hydrochinon zersetzt. Die wässrigen Lösungen ihrer Salze sind grünlich gelb, besitzen schwach grüne Fluorescenz und werden durch wenig Eisenchlorid blauviolett, durch mehr Eisenchlorid blau gefärbt. Das Kaliumsalz, $C_8H_4O_2K_2$, bildet strohgelbe Nadeln, das leichter lösliche Natriumsalz, $C_8H_4O_2Na_2$, entweder wasserfreie, blassgelbe Krusten (über 50°) oder hellbräunliche Prismen mit $2H_2O$, das Ammoniumsalz hellbraune, verwitternde Prismen, das Baryumsalz, $C_8H_4O_6Ba$, sehr schwer lösliche, atlasglänzende, fast farblose, platte Nadelchen, das Calciumsalz, $C_8H_4O_6Ca + 5H_2O$, gelbe Nadeln. Das Silbersalz, $C_8H_4O_6Ag_2$, ist ein fein pulveriger, grünlich gelber, kaum löslicher Niederschlag. In den Lösungen der Neutralsalze erzeugt Essigsäure Niederschläge der sauren Salze, die nicht

ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können. Das Kaliumsalz, $C_8H_5O_6K$, bildet gelbe, glänzende Prismen, ebenso das Natriumsalz, $C_8H_5O_6Na + 2H_2O$; das Calciumsalz, $(C_8H_5O_6)_2Ca + 5H_2O$, hellbräunliche Nadeln, das Baryumsalz gelblich grüne Nadeln. Die Alkalisalze der Säure lösen sich in Alkalien mit intensiv gelber, grün fluorescirender Farbe und bei Anwendung höchst concentrirter Alkalilaugen scheiden sich basische Salze der Säure ab, die an der Luft sehr veränderlich sind. Das Natriumsalz ist $C_8H_4O_6Na_2 + 2NaHO + 10H_2O$ zusammengesetzt. — Lässt man eine mit etwas überschüssigem Alkali versetzte Lösung von Succinylbernsteinsäureäther 14 Tage verschlossen stehen, säuert mit Schwefelsäure an und versetzt die Flüssigkeit mit Brom, bis dasselbe auch nach längerer Zeit nicht mehr verschwindet, so scheiden sich allmählich gebromte Chipone ab, von denen das Bromanil in reinem Zustande dargestellt worden ist Ferner entsteht, wenn Chinonhydrodicarbonsäure mit rauchender Salpetersäure übergossen wird und die Flüssigkeit, sobald eben die Lösung sich vollzogen hat, in Kalilauge gegossen wird, das Kaliumsalz der von Nietzky (*diese Berichte* X, 646) zuerst dargestellten Nitranilsäure $C_6(NO_2)_2O_2(OK)_2$.

Pinner.

Ueber Normalbutylaldehydammoniak und Normalamidovaleriansäure von A. Lipp (*Ann.* 211, 354 — 365). Um zu entscheiden, ob die von Gorup-Besancz (*Ann.* 98, 1) aus der Bauchspeicheldrüse isolirte Amidovaleriansäure identisch sei mit der von Clark und Fittig (*Ann.* 139, 199) aus Bromvaleriansäure dargestellten Amidoisovaleriansäure, wie diese Forscher angenommen haben, oder ob sie Amidonormalvaleriansäure sei, hat Hr. Lipp durch trockne Destillation von buttersaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk Normalbutylaldehyd (Siedep. $73-74^0$) dargestellt, denselben durch Vermischen mit wässrigem Ammoniak ($d = 0.96$) und Abkühlen der Mischung auf 0^0 in das in harten, glänzenden Krystallen sich ausscheidende Butylaldehydammoniak, $C_4H_9O \cdot NH_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$, und dieses in Amidovaleriansäure übergeführt. Das Butylaldehydammoniak ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas weniger in Aether löslich, schmilzt, anscheinend unter Abspaltung des Krystallwassers und Scheidung in zwei Schichten, bei $30-31^0$, beginnt schon bei über 4^0 im Kalkexsiccator unter Wasserverlust zu zerfließen und verwandelt sich in ein dickes, unangenehm riechendes Oel, zerfließt bei gewöhnlicher Temperatur schnell an der Luft und wird durch Salzsäure sofort in seine Componenten zerlegt. Lipp hält dieses Butylaldehydammoniak für identisch mit dem von Guckelberger (*Ann.* 64, 39) aus bei der Oxydation des Caseïns mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnenem Butylaldehyd dargestellten Butylaldehydammoniak, obwohl für dasselbe a. a. O. die Zusammensetzung $C_4H_9O \cdot NH_3 + 5H_2O$ und Haltbarkeit an trockner Luft gefunden worden

ist. — Das Butylaldehydammoniak wurde unter guter Kühlung mit 30 procentiger Blausäure vermischt, die Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt, die Masse nach halbstündigem Kochen zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung der salzsauren Amidosäure nach Verjagung des Alkohols mit Silberoxyd zersetzt. Die so gewonnene Amidovaleriansäure, $C_5H_{11}NO_2$, krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Blättchen, welche beim Trocknen matt werden, ist leicht in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich und verflüchtigt sich ohne zu schmelzen. Bei schnellem Erhitzen zersetzt sie sich. Das Chlorhydrat, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$, bildet glänzende, durchsichtige Prismen, die leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich sind und an feuchter Luft zerfließen. Das Platindoppelsalz,



ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich, bildet gelbrothe Prismen, zerfließt rasch, verliert bei 100° 2 Moleküle HCl und wird dadurch in Wasser unlöslich. Das Nitrat, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HNO_3$, bildet flache Prismen oder Tafeln, ist leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich, ist an der Luft nicht zerfließlich, schmilzt zunächst beim Erhitzen und verpufft dann ziemlich heftig. Das Kupfersalz, $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu$, ist ein mikrokrystallinisches, blaues Pulver, sehr schwer in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Das Silbersalz, $C_5H_{10}NO_2Ag$, krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in schwer löslichen, kurzen Prismen. Alle diese Eigenschaften der Normalamidovaleriansäure beweisen deutlich, dass sie nicht identisch ist mit der von Gorup-Besanez beschriebenen Säure. Durch Zusammenstellen der angegebenen Eigenschaften der verschiedenen Amidovaleriansäuren in eine Tabelle wird die Nichtidentität der Säure von Gorup-Besanez auch mit der von Clark und Fittig dargestellten Amidoisovaleriansäure anschaulich gemacht.

Pinner.

Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf zusammengesetzte Aether von Eug. Sapper (*Ann.* 211, 178—213). Der scheinbare Widerspruch, dass durch die Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren die Aetherifikation der Sauerstoffsäuren stark gefördert wird, und dass andererseits die zusammengesetzten Aether durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren zersetzt werden, hat Verfasser durch eine systematische Untersuchung dieser Reaktionen zu heben gesucht. Es wurden zuerst verschiedene zusammengesetzte Aether mit den gasförmigen und wässerigen Säuren des J, Br, Cl und Fl bei 100° und bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit zusammen stehen gelassen und die fortschreitende Zersetzung der Aether, die im Sinne folgender Gleichung: $SR + XH = SH + RX$ erfolgt (S = Säure minus H, R = Alkoholradikal, X = Halogen), durch Analyse festgestellt. Dabei stellte sich heraus, dass die Einwirkung, welche

natürlich bei Anwendung von gasförmigen Säuren schneller erfolgt, abhängig ist von der Menge der Säure, dass die Einwirkung anfangs am heftigsten ist und mit der Zeit immer langsamer vorschreitet, so dass die vollständige Zersetzung der Aether erst sehr spät erfolgt, dass die Schnelligkeit der Zersetzung zunimmt mit dem Molekulargewicht der Halogenwasserstoffsäure, so dass die Jodwasserstoffsäure am schnellsten, die Fluorwasserstoffsäure am langsamsten wirkt, dass dagegen die Natur der verschiedenen Säureradikale in den Aethern keine erhebliche Differenz zeigt. In so glatter Weise, wie die obige Gleichung angiebt, werden nur die Aether der eigentlichen Alkohole zersetzt, die Aether der Phenole dagegen erleiden tiefgreifende Veränderungen. — Alsdann wurde durch Einleiten der gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren in ein Gemisch äquivalenter Mengen von Alkohol und Säure die Aetherbildung hervorgerufen und durch Bestimmung der freien, organischen Säure und der Halogenwasserstoffsäure das Vorschreiten der Aetherificirung untersucht. Es zeigte sich hierbei, dass die Aetherificirung schon nach sehr kurzer Dauer erfolgt, während nur ein verhältnissmässig sehr kleiner Theil des Alkohols in Alkylhalogen übergeführt wird, dass die Temperatur beim Einleiten der Halogenwasserstoffsäure ohne Einfluss ist und dass beim nachherigen Erhitzen der Masse der vorher entstandene Aether wieder zersetzt wird. Es wird daher zur Erklärung der Aetherification mittels der Halogenwasserstoffsäuren die von Friedel aufgestellte Theorie angenommen, dass zunächst das Haloïdanhydrid der Säure sich bildet und dieses mit dem Alkohol zum Aether sich umsetzt, z. B.: 1) $K_2H_4O_2 + HCl + C_2H_6O = C_2H_3OCl + H_2O + C_2H_6O$; 2 a) $C_2H_3OCl + H_2O + C_2H_6O = C_2H_3O_2C_2H_5 + H_2O + HCl$; 2 b) $C_2H_3OCl + H_2O + C_2H_6O = C_2H_4O_2 + C_2H_6O + HCl$. Dass in der That auch bei Gegenwart von Wasser das Haloïdanhydrid der Säure wenigstens zum Theil sich mit dem Alkohol zum Aether umsetzt, wurde durch besondere Versuche erwiesen.

Pinner.

Einwirkung des Jods auf Naphtalin bei hoher Temperatur von A. Bleunard und G. Vrau (*Compt. rend.* 94, 534). Durch Erhitzen von Toluol mit Jod auf 250° hat Schützenberger eine Reihe wasserstoffärmerer Verbindungen aus dem Toluol gewonnen. Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktion zu versuchen, haben die Verfasser Jod mit 2½ Theilen Naphtalin 12 Stunden lang in geschlossener Röhre auf 250° erhitzt und dabei eine schwarze Masse erhalten, die durch Auskochen mit Kalilauge und Wasser von Jod befreit ein schwarzes Pulver hinterlässt. Dieses Pulver löst sich zum kleinen Theil in Benzol und giebt an dieses zwei sauerstoffhaltige Verbindungen ab, von denen die eine leicht, die andere schwer in Aether löslich ist, die aber nicht von einander getrennt werden konnten, während der grösste Theil unlöslich in den gebräuchlichen

Lösungsmitteln bleibt und jodhaltig ist. Aus der Analyse berechnen die Verfasser für das schwarze Pulver die Zusammensetzung $C_{40}H_{23}J$, so dass es das Jodid von $C_{40}H_{24} = 4C_{10}H_6$ wäre. Pinner.

Ueber die zwischen dem Naphtalin und Acenaphten siedenden Steinkohlentheeröle. 2. Dimethylnaphtalin von Aug Emmert und Friedr. Reingruber (*Ann.* 211, 365—371). Nach mühevolem Fraktioniren u. s. w. haben die Verfasser jetzt die bei 252—270° siedenden Antheile des Steinkohlentheeröls, nach Beseitigung aller sauren, basischen, sauerstoffhaltigen und krystallisirenden Bestandtheile, als Gemenge verschiedener Dimethylnaphtaline erkannt, deren Trennung weder durch Darstellung der Pikrate, noch der Bromsubstitute, noch der Sulfosäuren gelang. In diesem Gemenge ist jedenfalls das einzige bis jetzt gewonnene aus santoniger Säure von Cannizzaro und Carnelutti (*diese Berichte* XIII, 1516) dargestellte Dimethylnaphtalin in grösserer Menge nicht enthalten. Pinner.

Ueber das Furfurol von Emil Fischer (*Ann.* 211, 214—232). Der vom Verfasser in *diesen Berichten* XIII, 1334 mitgetheilten Notiz über die Darstellung des dem Benzoin analogen Furoins und des Benzfuroins ist Folgendes hinzuzufügen. Die Oxydation des Benzfuroins, $C_{12}H_{10}O_3$, zu Benzfural, $C_{12}H_8O_3$, gelingt am besten durch schwach alkalische Fehling'sche Lösung bei ca. 50°. Das Benzfural scheidet sich aus seiner Lösung als langsam erstarrendes Oel ab, schmilzt bei 41°, vereinigt sich mit Brom zu Benzfuriltetrabromid, $C_{12}H_8O_3Br_4$, welches schwer löslich in Alkohol ist und daraus in gelben Nadeln krystallisirt, bei 126° erweicht, bei 127—128° schmilzt und sich unter Brom- und Bromwasserstoffentwicklung zu zersetzen beginnt. Durch verdünnte Alkalien wird das Benzfural in Benzfurilsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, übergeführt, welche beständiger ist als die Furilsäure und deshalb isolirt werden konnte. Sie bildet farblose, kurze Prismen, schmilzt bei 108° und zersetzt sich in wenig höherer Temperatur. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die feste Benzfurilsäure mit blutrother, bald braunroth werdender Farbe, die aus Aether ölförmig zurückbleibende Säure mit rothvioletter, bald blauviolett werdender Farbe. Aus letzterer Lösung wird durch Wasser ein schwarzblauer Farbstoff gefällt, der in concentrirter Schwefelsäure mit blauer, in Alkohol und Alkalien mit braunrother Farbe sich löst. Pinner.

Darstellung von Cymol. — Einwirkung von Zinkstaub auf Terpendichlorid von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* 37, 110 bis 111). Wenn man durch Terpentinöl, welches auf — 15° abgekühlt ist, trockenes Chlor leitet, so werden 2 Atome des Halogens aufgenommen und der Kohlenwasserstoff geht unter schwacher Rosafärbung und Verdickung in $C_{10}H_{16}Cl_2$ über, welches durch schwaches Erwärmen in Salzsäure und Cymol, $C_{10}H_{14}$, zerfällt; letzteres siedet

zweimal, über Natrium destillirt, bei 175°. Oder man lässt die Absorption des Chlors in einem Terpentinöl (rein), welches mit 4 pCt. Phosphortrichlorid versetzt ist, vor sich gehen bei einer Temperatur von 25°; dabei findet eine sehr gleichmässige Salzsäureentwicklung statt. Das Trichlorid dient als Chlorüberträger. Nach beendeter Reaktion wird die Masse mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium — um es chlorfrei zu erhalten — destillirt. Ausbeute: 75 pCt. (Vgl. Oppenheim, *diese Berichte* V, 628). — Durch Spuren von Zinkstaub wird das Chlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, bei 100° stürmisch zerlegt. Salzsäure entweicht in Strömen und der Rückstand enthält Cymol und Ditereben, im Verhältniss 38:56 bei Anwendung von 150 Theilen Chlorid.

Gabriel.

Notiz über Tolandijodid von E. Fischer (*Ann.* 211, 233). Beim Erwärmen von Tolan mit Jod bis zum Schmelzen des letzteren vereinigen sich beide zu einer durch Umkrystallisiren aus kochendem Chloroform zu reinigenden Verbindung $C_{14}H_{10}J_2$, welche farblose Blättchen bildet, sehr schwer in Alkohol, etwas leichter in Chloroform sich löst und beim Erhitzen in Tolan und Jod zerfällt.

Pinner.

Ueber das Galactin von A. Muntz (*Compt. rend.* 94, 453). Es ist Verfasser gelungen, ein neues Kohlehydrat, welches Galactin genannt wird und im Pflanzenreich sehr verbreitet ist, zu isoliren. Man zieht gepulverte Luzernkörner mit Wasser, welches etwas Bleizucker enthält, aus, setzt zum Auszug einen kleinen Ueberschuss von Oxalsäure, entfernt aus dem Filtrat die Oxalsäure mit etwas Kalkwasser und fügt zur klaren Flüssigkeit das anderthalbfache Volumen 92procentigen Alkohols hinzu. Den weissen Niederschlag, der an dem Stab, mit welchem die Flüssigkeit gerührt wird, haften bleibt, wäscht man mit stark alkoholhaltigem Wasser aus, löst ihn wieder in Wasser und fällt ihn zum zweiten Male mit Alkohol. So dargestellt erscheint die Substanz in weissen, durchscheinenden, nierenförmigen Massen, quillt in Wasser auf und löst sich dann langsam zu einer dicken, klaren Flüssigkeit, aus welcher sie nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt wird. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_{10}O_5$, ihr Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +84.6^\circ$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie grosse Mengen Schleimsäure, beim Kochen mit verdünnten Säuren geht sie in zuckerartige Substanzen über, von denen eine leicht krystallisirt und, wie ein vergleichendes Studium ergeben hat, Galactose ist. Die Ueberführung des Galactins in Galactose findet nicht durch Speichel oder durch Pankreassaft statt. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass der Milchzucker, der mit Sicherheit kaum im Pflanzenreich nachgewiesen worden ist (nur einmal von Bouchardat) und dessen Vorkommen in der Milch der Säugethiere

bis jetzt ein Räthsel war, jedenfalls seine Entstehung dem so verbreiteten Galactin verdankt.

Pinner.

Ueber Phytosterin und Paracholesterin von O. Hesse (*Ann.* 211, 283). Vor längerer Zeit hatte Hesse (*Ann.* 192, 175) nachgewiesen, dass der von Beneke aus Erbsen isolirte, cholesterinartige Körper nicht Cholesterin sei und demselben den Namen Phytosterin gegeben. Neuerdings haben Reinke und Rodewald die Vermuthung ausgesprochen, dass das Phytosterin möglicherweise ein Gemenge von Cholesterin und dem von ihnen kennen gelehrten Paracholesterin sei. Hesse hat jetzt nachgewiesen, dass das Phytosterin gegen Schwefelsäure dieselbe Reaktion zeigt wie Cholesterin (in Chloroform gelöst mit Schwefelsäure von 1.76 specifischem Gewicht geschüttelt, wird das Chloroform purpurroth gefärbt), dass es deshalb kein Paracholesterin enthalten könne. Zugleich aber macht Hesse darauf aufmerksam, dass die Analysen des Paracholesterins von Reinke und Rodewald mehr auf die Formel $C_{26}H_{46}O$ als auf $C_{26}H_{44}O$, wie jene annehmen, hinwiesen.

Pinner.

Studien über argentinische Quebrachodrogen von O. Hesse (*Ann.* 211, 249—282). In *diesen Berichten* XIII, 2308 hat Hr. Hesse bereits kurz mitgetheilt, dass er aus der Quebrachorinde neben dem von Fraude isolirten Aspidospermin ein zweites Alkaloïd, das Quebrachin aufgefunden habe. In der vorliegenden Abhandlung, in welcher zunächst die ächte Quebrachorinde (von *Aspidosperma Quebracho* aus der argentinischen Republik) beschrieben wird, giebt Hr. Hesse an dass in der Rinde nicht weniger als sechs Alkaloïde, wenn auch nicht stets und nicht immer in denselben Mengenverhältnissen, vorkommen. Den Schwankungen im Vorhandensein der Alkaloïde der Qualität und der Quantität nach glaubt Hesse die von verschiedenen Forschern verschieden beobachteten Wirkungen der Rinde zuschreiben zu müssen. Die Isolirung der Alkaloïde gelingt auf folgende Weise. Die zerkleinerte Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol verjagt und der Rückstand nach dem Uebersättigen mit Natronlauge durch Aether oder Chloroform ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibende Rückstand des Auszuges wird in erwärmter, verdünnter Schwefelsäure gelöst aus dem Filtrat mit Natronlauge das Alkaloïdgemenge gefällt und der Niederschlag in wenig kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge von Aspidospermin und Quebrachin. Die Mutterlauge wird verdampft, der Rückstand an Essigsäure gebunden, die Lösung mit Natriumbicarbonat versetzt, zum Filtrat nach und nach kleine Mengen Ammoniak gefügt, so lange ein flockiger Niederschlag, Aspidosamin, entsteht, das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird mit wenig Ligroïn ausgekocht,

woraus beim Erkalten neben amorphen Massen Aspidospermatin in Warzen sich abscheidet. Das in Lignoïn unlösliche wird in Essigsäure gelöst, mit Natronlauge die Lösung alkalisch gemacht und mit Aether das Hypoquebrachin ausgeschüttelt. Das Gemenge von Aspidospermin und Quebrachin wird in alkoholischer Lösung mit 1—2 Molekülen Salzsäure zusammengebracht und verdunsten gelassen. Es krystallisirt das Chlorhydrat des Quebrachins heraus. Die Mutterlauge wurde mit Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, wobei das Aspidospermin herauskrystallisirt, während Quebrachamin in Lösung bleibt.

Das Aspidospermin, $C_{22}H_{30}N_2O_2$, krystallisirt in farblosen, spiessigen Prismen oder in zarten Nadeln, die bei $205 - 206^\circ$ unter geringer Sublimation schmelzen, bei höherer Temperatur sich völlig zersetzen und ziemlich leicht in absolutem Alkohol, weniger in Aether, Lignoïn und Petroleumäther, leicht in Benzin und Chloroform sich lösen. Es reagirt nicht auf Lakmus. Es dreht nach links $[(\alpha)_D = -100.2^\circ, p = 2 \text{ in } 97\text{procentigem Alkohol, } t = 15^\circ; \text{ in Chloroformlösung ist } (\alpha)_D = -83.6^\circ, \text{ in Wasser} + 3 \text{ Mol. HCl} = -61.6^\circ, \text{ in Wasser} + 10 \text{ Mol. HCl} = -62.2^\circ]$. Durch Eisenchlorid wird es nicht verändert, dagegen wird es durch Platinchlorid zersetzt und es entsteht ein blauer Niederschlag. Es ist eine sehr schwache Base und wird seinen Salzen durch Aether zum Theil entzogen. Das neutrale und saure Sulfat, das neutrale und saure Oxalat, ebenso das primäre und secundäre Citrat und das Chlorhydrat sind amorph, das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{30}N_2O_2)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$, aus dem Chlorhydrat mittelst Natriumplatinchlorid dargestellt, ist ein gelber, amorpher, beim Verweilen in der Mutterlauge sich rasch zersetzender Niederschlag, das Golddoppelsalz ein gelber, flockiger, das Rhodanat ein weisser, flockiger, bei mässigem Erwärmen sich harzig zusammenziehender Niederschlag.

Das Aspidospermatin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$, welches, wie oben erwähnt, neben amorphen Massen in Warzen sich ausscheidet, wird dadurch gereinigt, dass man die Warzen aus der amorphen Masse ausbricht, mit wenig kaltem Alkohol abspült und aus kochendem Lignoïn umkrystallisirt. Es ist sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, schmilzt bei 162° , reagirt alkalisch, schmeckt bitter und ist linksdrehend (bei $p = 2, t = 15^\circ$ ist $(\alpha)_D = -72.3^\circ$). Gegen Ueberchlorsäure (Rothfärbung), gegen reine und molybdänsäurehaltige Schwefelsäure verhält es sich wie Aspidospermin; dagegen bleibt es auch auf Zusatz von Kaliumbichromat zu seiner Lösung in Schwefelsäure farblos, während Aspidospermin sich dabei braunroth, nach kurzer Zeit dunkelgrün färbt. Es reagirt stark basisch und neutralisirt die Säuren. Aus seinen Salzen frisch gefällt ist es ziemlich leicht in reinem Wasser, weniger bei Gegenwart von Alkalien löslich. Seine

Salze sind anscheinend sämmtlich amorph. Das Platinsalz, ein mittelst Natriumplatinchlorid erhaltener, gelber, amorpher Niederschlag, enthält $4 \text{ H}_2 \text{ O}$.

Das Aspidosamin, $\text{C}_{22} \text{ H}_{28} \text{ N}_2 \text{ O}_2$, fällt aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak als voluminöser, flockiger Niederschlag aus, der an Luft und Licht sich gelblich bis röthlich färbt, sehr leicht in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzin, sehr schwer in Ligroin und Petroleumäther sich löst, bei ca. 100° schmilzt, in alkoholischer Lösung stark basisch reagirt und bitter schmeckt. Es neutralisirt die Säuren und giebt mit wenig Eisenchlorid braunrothe Färbung. In reiner Schwefelsäure löst es sich mit bläulicher, in molybdänsäurehaltiger mit blauer Farbe, durch Kaliumbichromat wird seine schwefelsaure Lösung dunkelblau gefärbt. Mit Ueberchlorsäure giebt es beim Kochen fuchsinrothe Färbung. Seine Lösung in Säuren wird durch Natriumbicarbonat kaum getrübt, seine salzsaure Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen braunen, spröden, in Wasser leicht löslichen Rückstand und giebt mit Rhodankalium einen weissen, flockigen, leicht in Alkohol löslichen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Goldchlorid einen gelben, mit Natriumplatinchlorid einen blassgelben, amorphem Niederschlag $(\text{C}_{22} \text{ H}_{28} \text{ N}_2 \text{ O}_2)_2 \cdot \text{H}_2 \text{ Pt Cl}_6 + 3 \text{ H}_2 \text{ O}$.

Das Hypoquebrachin, $\text{C}_{21} \text{ H}_{26} \text{ N}_2 \text{ O}_2$, hinterbleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als gelblicher Firmiss, der einen eigenthümlichen, an Chinolin erinnernden Geruch besitzt, denselben aber beim gelinden Erwärmen unter Braunfärbung verliert. Es schmilzt bei ca. 80° , ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, schmeckt bitter, bildet mit Säuren, die es völlig neutralisirt, gelbgefärbte, amorphe, leicht in Wasser lösliche Salze und löst sich in reiner Schwefelsäure fast farblos, wird jedoch darin allmählich durch molybdänsäurehaltige Säure sofort violett gefärbt und färbt sich beim Kochen mit Ueberchlorsäure fuchsinroth. Sein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Chlorhydrat giebt mit Eisenchlorid kirschrothe Färbung, mit Goldchlorid einen gelben, flockigen, fast sofort violett werdenden, mit Natriumplatinchlorid einen gelben, beim Verweilen in der Mutterlauge blau werdenden Niederschlag $(\text{C}_{21} \text{ H}_{26} \text{ N}_2 \text{ O}_2)_2 \cdot \text{H}_2 \text{ Pt Cl}_6 + 4 \text{ H}_2 \text{ O}$.

Das Quebrachin, $\text{C}_{21} \text{ H}_{26} \text{ N}_2 \text{ O}_3$ (vergl. *diese Berichte* a. a. O.), bildet zarte, farblose, am Licht sich gelb färbende Nadeln, die leicht in Chloroform und kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, in Aether und Ligroin sich lösen, bei $214 - 216^\circ$ unter theilweiser Zersetzung schmelzen und rechtsdrehend sind [in alkoholischer Lösung ist $(\alpha)_D = +62.5^\circ$, in Chloroformlösung $= +18.6^\circ$. $p = 2$, $t = 15^\circ$]. In reiner Schwefelsäure löst es sich zunächst fast farblos, wird aber darin bald blau. Setzt man zur Lösung Bleisuperoxyd, Molybdänsäure oder Kaliumbichromat, so wird dieselbe sofort intensiv blau. Seine Lösung in Ueberchlorsäure wird beim Erwärmen gelb. Aus essig-

saurer Lösung wird es durch Alkalien und deren Mono- und Dicarbonat zunächst amorph gefällt. Seine Salze krystallisiren leicht. Das neutrale Sulfat, $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$, bildet grosse Würfel oder kurze Prismen, die in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich sind; das neutrale Oxalat, $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 C_2H_2O_4$, sehr wenig in Wasser und Alkohol lösliche Nadelgruppen; das Tartarat, $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 C_4H_6O_6 + 6H_2O$, atlasglänzende, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Tafeln; das Citrat, $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 \cdot C_6H_8O_7$, warzenförmig gruppirte, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol lösliche Nadeln; das Chlorhydrat, $C_{21}H_{26}N_2O_3 \cdot HCl$, sechsseitige, sehr schwer in kaltem Wasser und in Alkohol lösliche, kleine Tafeln, deren wässrige Lösung mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen, mit Goldchlorid einen gelben, flockigen, mit Natriumplatinchlorid einen gelben, amorphem Niederschlag $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 H_2PtCl_6 + 5H_2O$ giebt. Das Jodhydrat ist ein harziger, das Rhodanat zunächst ein flockiger, bald aber krystallinisch werdender Niederschlag, beide aus dem Acetat und Jod-, beziehungsweise Rhodankalium zu erhalten.

Das Quebrachamin wird durch Auflösen in heissem Alkohol und Versetzen der Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung, wobei es nach dem Erkalten auskrystallisirt, gereinigt. Es bildet langgestreckte, farblose, atlasglänzende Blätter, schmilzt bei 142° , ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin löslich und schmeckt intensiv bitter. In reiner Schwefelsäure löst es sich mit bläulicher, in molybdänsäurehaltiger mit dunkelvioletter Farbe, beim Kochen mit Ueberchlorsäure giebt es eine gelbrothe Lösung, die beim Erkalten sich trübt. Sein Chlorhydrat hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung amorph und lässt auf Zusatz von Alkalien die freie Base als flockigen Niederschlag sich ausscheiden. Dieses Alkaloid ist von Hesse nur einmal und in so geringer Menge erhalten worden, dass seine Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Ausser diesen Alkaloiden konnte aus der weissen Quebrachorinde durch Ausziehen mit Aether und wiederholtes Lösen des beim Verdunsten des Aethers bleibenden schmierigen Rückstandes in möglichst wenig kochendem Alkohol ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper, das Quebrachol, $C_{20}H_{34}O$, isolirt werden, der bei 125° schmilzt, bei hoher Temperatur unverändert zu destilliren scheint, nach links dreht [in Chloroformlösung $p = 4$, $t = 15^\circ$ ist $(\alpha)_D = -29.3$] und Krystallwasser enthält, welches er zum Theil sehr rasch an der Luft verliert. Das Quebrachol zeigt gegen Schwefelsäure dieselben Reactionen wie das Phytosterin. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es das Acetylquebrachol, $C_{20}H_{33}OC_2H_3O$, welches etwas schwerer löslich ist, wasserfrei krystallisirt und bei 115° schmilzt. Der Gehalt an Alkaloiden überhaupt ist bei der weissen Quebracho-

rinde durchschnittlich 0.8 pCt., steigt bei jüngeren Rinden auf 1.4 und fällt bei älteren auf 0.3 pCt. In der rothen Quebrachorinde (*Loxopterygium Lorentzii*, *Quebracho colorado*), welche hauptsächlich einen rothen Gerbstoff, den Hesse als catechinartigen Körper anzusprechen geneigt ist, während Arata denselben als Quebrachogerbsäure bezeichnet hat, kommen spureweis zwei Alkaloide vor, von denen das eine durch Rhodankalium fällbar ist und mit verdünnter Schwefelsäure Blaufärbung giebt, das zweite, etwas beständigere, kein fällbares Rhodanat liefert und mit Ammoniak niedergeschlagen weisse, amorphe Flocken bildet, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, leicht löslich sind, stark basisch reagiren, intensiv bitter schmecken, in concentrirter Salpetersäure mit blutrother, bald heller werdender Farbe, in Schwefelsäure mit gelblicher, auf Zusatz von etwas Molybdänsäure erst violett, dann blau, auf Zusatz von Kaliumbichromat violett werdender Farbe sich löst und mit Ueberchlorsäure beim Erwärmen braunrothe Färbung giebt. Dieses zweite Alkaloid, Loxopterygin genannt, schmilzt bei 81°, zersetzt sich in höherer Temperatur und scheint die Zusammensetzung $C_{26}H_{34}N_2O_2$ zu besitzen. Schliesslich wird auf die nahe Verwandtschaft der verschiedenen Quebrachoalkaloide hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unter einander und auf die nur um H_2O differirende Zusammensetzung des Hypoquebrachins, $C_{21}H_{26}N_2O$, und des Paytamins, $C_{21}H_{24}N_2O$, hingewiesen.

Pinner.

Ueber aconitsaure Salze von E. Guinochet (*Compt. rend.* **94**, 455). Es wird eine Anzahl aconitsaurer Salze beschrieben, die durch Auflösen der berechneten Menge Base in der Säure dargestellt worden sind. Das primäre Kaliumsalz, $C_6H_5KO_6$, bildet mikroskopische wasserfreie Prismen, die bei 17° in 9 Theilen Wasser sich lösen und bei 110° sich zu zersetzen beginnen. Das secundäre Salz, $C_6H_4K_2O_6 + H_2O$, bildet kleine Prismen, löst sich bei 16° in 2.65 Theilen Wasser, wird bei 130° wasserfrei und zersetzt sich bei 150°. Das tertiäre Salz, $C_6H_3K_3O_6 + 2H_2O$, bildet seidenglänzende Nadeln. ist zerfliesslich, verliert bei 100° 1 H_2O , das zweite bei 190° und zersetzt sich bei 200°. Das tertiäre Natriumsalz, $C_6H_3Na_3O_6 + H_2O$, wird bei 100° und im Vacuum wasserfrei, das Lithiumsalz, $C_6H_3Li_3O_6 + 2H_2O$, bildet leicht übersättigte Lösungen, verliert bei 145° die eine Hälfte seines Krystallwassers, die andere bei 180° und zersetzt sich oberhalb 200°. Das secundäre Calciumsalz, $C_6H_4CaO_6 + H_2O$, ist amorph, äusserst leicht löslich, verliert bei 100° $\frac{1}{2} H_2O$, wird bei 130° wasserfrei und zersetzt sich bei 145°. Das tertiäre Calciumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 3H_2O$, hinterbleibt, wenn es in der Kälte bereitet ist, beim Verdunsten seiner Lösung als leicht lösliches Gummi. Beim Kochen seiner Lösung scheidet es sich in schiefen Prismen ab, die bei 210° 2 H_2O verlieren, das dritte noch nicht bei 310°. Sie

sind sehr wenig in Wasser löslich, gehen aber in Berührung damit allmählich unter Uebergang in den amorphen Zustand in Lösung. Das tertiäre Strontiumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Sr_3 + 3H_2O$, gleicht dem Calciumsalz, wird bei 220° wasserfrei, zersetzt sich bei 280° und scheidet sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung (es löst sich bei 16° in 160 Theilen H_2O) ab. Das primäre Baryumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ba$, ist ein wasserfreies Krystallpulver, bei 17° in 24 Theilen Wasser löslich und bei 130° zersetzbar. Das tertiäre Baryumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ba_3 + 3H_2O$, wird durch doppelte Umsetzung als gelatinöser, fast unlöslicher Niederschlag erhalten. Es verliert $1H_2O$ bei 100° , das zweite bei 180° , das dritte bei 200° und zersetzt sich bei 280° . Das tertiäre Magnesiumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Mg_3 + 3H_2O$, bildet Krystalle, die bei 180° wasserfrei werden und bei 17° in 26 Theilen Wasser sich lösen. Das Kobaltsalz, $(C_6H_3O_6)_2Co_3 + 3H_2O$, ist ein rosafarbenes Pulver, in 29 Theilen Wasser löslich, das bei 200° tief violett, bei 215° wasserfrei und intensiv blau wird und bei 220° sich zersetzt. Die Lösung von Nickelhydrat in Aconitsäure liefert beim Kochen einen blaugrünen Niederschlag, $C_6H_4NiO_6 + \frac{1}{2}H_2O$, der bei 190° wasserfrei wird und bei 225° sich zersetzt. Durch anhaltendes Kochen geht der Niederschlag über in das tiefer grün gefärbte Salz, $(C_6H_3O_6)_2Ni_3 + 6H_2O$, welches erst bei 220° wasserfrei wird und bei 230° sich zersetzt. Das Cadmiumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Cd_3 + 6H_2O$, in gleicher Weise dargestellt, löst sich bei 17° in 906.5 Theilen Wasser, wird bei 150° wasserfrei und zersetzt sich bei 180° . Das Zinksalz, $(C_6H_3O_6)_2Zn_3 + 3H_2O$, durch anhaltendes Erhitzen seiner Lösung auf $110 - 130^\circ$ dargestellt, verliert sein Krystallwasser bei 125° und zersetzt sich oberhalb 180° .

Pinner.

Ueber das Monobrompyridin von L. Danesi (*Atti d. Accad. d. Lincei* VI, 142). Die Eigenschaften des von A. W. Hofmann (*diese Berichte* XII, 988) dargestellten Monobrompyridins wurden genauer festgestellt und es wird die Absicht ausgesprochen noch andere Halogenderivate, sowie Nitroderivate des Pyridins darzustellen. Das Monobrompyridin, welches durch Bromirung des salzsauren Pyridins bei 200° erhalten wird, erwies sich identisch mit dem von Dennstedt durch Einwirkung von Bromoform auf Pyrrol gewonnenen. Es siedet bei $169 - 170^\circ$, löst sich schwer in Wasser, leicht in Salzsäure.

Mylus.

Ueber die Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf Pyrrolkalium von Ciamician und Dennstedt (*Atti d. Accad. d. Lincei* VI, 115 und *Gazz. chim.* XII, 84). Chlorkohlensäureäther in ätherischer Lösung zersetzt Pyrrolkalium unter Bildung von Chlorkalium und »Tetrolurethan« $C_4H_4N.CO.O C_2H_5$, welches eine farblose, schwere, unter 770 mm Druck bei 180° siedende Flüssigkeit darstellt.

Bei 110° mit Ammoniak digerirt liefert es bei 167° schmelzenden Tetrolharnstoff, Pyrrolcarbamid, $C_4H_4.N.CO.NH_2$. Mylius.

Ueber Pfeffermünzcamphor (Menthol) und einige seiner Derivate von R. W. Atkinson und H. Yoshida (*Chem. soc.* 1882, 49—56). Aus Menthol vom Schmelzpunkt 42.2 und Siedepunkt 212° (corr.) wurde nach Moriya (*diese Berichte* XIV, 1110) durch Oxydation mittelst Bichromatmischung bei 135° Menthon, $C_{10}H_{18}O$, dargestellt. Dasselbesiedet bei 206.3° (corr.), besitzt das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_j = +21.16^\circ$, bei 0° die Dichte 0.9126, bei 10° 0.9048, bei 100° 0.8355 und die Molekularrefraktion 75.3. — Menthen, $C_{10}H_{18}$, wurde ebenfalls genauer untersucht. Es siedet bei 167.4° (corr.), besitzt die spezifische Drehung $[\alpha]_j = +13.25^\circ$, bei 0° das Volumgewicht 0.8226, bei 10° 0.8145, bei 60° 0.7761 und die Molekularrefraktion 74.045. — 10 Theile Jodwasserstoffsäure von 1.7 spezifischem Gewicht mit 6 Theilen Menthol am Rückflusskühler 3 Tage lang erhitzt lieferte ein Oel, welches nicht unzerstet destillirbar war und mit Natronlauge einen cymolartig riechenden Kohlenwasserstoff gab, der, weil er sich bei der Destillation polymerisirte, durch Stehenlassen über Natrium gereinigt werden musste. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}$, seine spezifische Drehung $[\alpha]_j = +5.2^\circ$, sein spezifisches Gewicht bei 0° 0.8254, bei 10° 0.8178, bei 60° 0.7924, die Molekularrefraktion bei 18° = 73.28. Mylius.

Ueber Maltose von E. Meissl (*Journ. pr. Chem.* [2], 25, 114). Das spezifische Drehungsvermögen der Maltose (Präparat von Soxhlet) wird mit steigender Concentration und Temperatur kleiner und lässt sich für das Natriumlicht durch die Formel $[\alpha]_D = 140.375 - 0.01837P - 0.095T$ ausdrücken, worin P die Gewichtsprocente wasserfreier Maltose und T die Temperatur bedeutet. Diese Formel gilt genau genommen nur für Lösungen von 5—35 pCt. und bei Temperaturen zwischen 15 und 35°. Nimmt man aber an, dass die Aenderung der spezifischen Drehung in demselben Verhältniss fortschreitet, so findet man das spezifische Drehungsvermögen der wasserfreien reinen Maltose $\Lambda_D = 136.9^\circ$ bei 17.5°. Das Drehungsvermögen frisch bereiteter Maltoselösungen ist 15 bis 20° geringer; nach 10—12 Stunden wird es constant; durch Erhitzen sofort. Die Concentration einer Maltoselösung, d. i. die Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung, ergeben sich bis auf ± 0.05 g genau durch Multiplication der unter Anwendung einer 200 mm langen Röhre im Wild'schen Apparat bei 17.5° abgelesenen Drehungsgrade mit 0.362. Sundwik (*diese Berichte* XIV, 2694 und *Zeitschr. Phys. Chem.* 5, 427) hat die Drehung der Maltose für Natriumlicht = 150.04° gefunden. Er hat aber den Fehler gemacht, dass er in die Gleichung $[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$ für c die Gewichtsprocente einsetzte, anstatt die Gramme fester Substanz in

100 ccm Lösung. Rechnet man seine Angaben um, so fand er $[\alpha]_D$ schwankend zwischen 130.3 und 142.0. Die Maltose setzt der Inversion unter dem Einfluss verdünnter Säuren einen etwa fünf Mal stärkeren Widerstand entgegen, als Rohrzucker. Sie geht vollständig in Dextrose über bei dreistündigem Erhitzen mit dreiprocentiger Schwefelsäure. Für 100 g krystallwasserhaltiger Maltose wurden zwar nie mehr als 98.6 g Dextrose erhalten; allein dies rührt, wie durch einen Controlversuch dargethan wurde, daher, dass ein Theil der Dextrose beim Kochen zerstört wird. — Chlor wirkt schwächer auf Maltose, als auf Dextrose und Saccharose. Die dabei entstehende Säure ist weder mit Gluconsäure, noch mit Glycolsäure identisch. Kalk- und Barytsalz krystallisiren schwer oder gar nicht; die Kalksalzlösung wird durch Bleiessig nicht gefällt.

Schotten.

Beobachtungen über Styrax von E. Mylius (*Pharm. Centralhalle* 1882, 79 — 81). Wird der in kochendem Benzin und Petroleumäther lösliche Theil des Styrax in Mengen von je 5 g mit gleichem Gewichte Schwefelsäure angerührt, nach einigen Minuten mit Wasser ausgekocht und das entstandene Harz mit Aether behandelt, so hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, welche durch Lösen in wenig Chloroform und Fälln mit Aether gereinigt werden kann. Der in zarten Krystallfittern erscheinende Körper ist sehr schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Benzin, leichter in heissem Toluol oder Amylalkohol, sehr leicht in Chloroform, schmilzt bei etwa gleicher Temperatur wie Blei und verflüchtigt sich bei noch höherer fast unzersetzt. Unter dem Mikroskope erscheint er in auffallend gestreckter, beiderseits zweispitziger, an die Feldspathzwillinge erinnernder Form. In Natronlauge löst er sich nicht; aber farblos und unzersetzt in concentrirter kalter Schwefelsäure. In warmer Schwefelsäure löst er sich mit gelbrother Farbe. Die aus letzterer Lösung durch Wasser niedergeschlagene Substanz krystallisirt nicht mehr. Der (schwefelfreie) Körper ergab 77.9 C und 9.95 H; die Formel $C_{26}H_{40}O_3$ verlangt 78.0 C und 10.0 H. In Chloroformlösung mit Brom behandelt giebt derselbe sauerstoffärmere Substitutionsprodukte, die aus Alkohol und Aether in Nadeln krystallisiren. Das schwerstlösliche schmilzt bei 260° und enthält 52.21 pCt. C, 6.45 pCt. H und 37.59—38 pCt. Br, den Formeln $C_{26}H_{39}Br_3O$ oder $C_{26}H_{37}Br_3O$ entsprechend. Die Darstellung des beschriebenen, vom Verfasser Styrogenin genannten Körpers wird erschwert durch die Nothwendigkeit mit sehr kleinen Mengen zu arbeiten, damit die durch die Reaktion hervorgerufene Erwärmung nicht über die enge zulässige Grenze hinaus gesteigert werde. Versuche das Styrogenin aus anderen bereits bekannten Bestandtheilen des Styrax in glatter Reaction zu erhalten, blieben ohne befriedigendes Resultat.

Schertel.

Ueber Aetherunterschwefligsäuren von W. Spring und Ém. Legros (*Bull. de l'Acad. R. de Belg.* [III], 2, 463—466). Nachdem früher H. Bunte (*diese Berichte* VII, 646) durch Einwirkung von Aethylbromid auf unterschwefligsaures Natrium und W. Spring (*diese Berichte* VII, 1162) durch Behandlung eines Gemenges von Mercaptan und schwefligsaurem Natrium mit Jodäthylunterschwefligsaures Natrium dargestellt hatten, haben Verfasser versucht, auf ersterem Wege auch andere Repräsentanten dieser Reihe zu gewinnen. Durch Digeriren gleicher Moleküle Jodmethyls und unterschwefligsauren Natriums am Rückflusskühler, Abdampfen des Reaktionsproduktes und Aufnehmen in heissem Alkohol erhalten sie ein vacuumtrockenes Salz von der Zusammensetzung $2(\text{CH}_3\text{S}_2\text{O}_3\text{Na})$, H_2O , das Methylunterschwefligsaure Natrium. Es ist weniger beständig als die Aethylverbindung, entspricht ihr aber in seinen übrigen Eigenschaften vollkommen. — Es wurde auch, bisher jedoch vergeblich, versucht, propylirte und butylirte Derivate darzustellen; die Verfasser behalten sich weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor.

P. Meyer.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf tertiären Butylalkohol von d'Otreppe de Bouvette (*Bull. de l'Acad. R. de Belg.* [III], 2, 487—493). Durch Einleiten von Chlor in tertiären Butylalkohol (Trimethylcarbinol), zuletzt unter gelindem Erwärmen, hatte Loidl (*diese Berichte* VIII, 1017) Pentachlorbutylen, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5$, erhalten. Nach des Verfassers Angaben, der seine Untersuchung unabhängig von Loidl ausgeführt hat und am Schlusse der Operation nicht erwärmte, entstehen Butanderivate, von denen er das Monochlorbutan, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, Dichlorbutan, $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$, und Trichlorbutan, $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$, nachgewiesen hat. Durch Einleiten von trockener Salzsäure in tertiären Butylalkohol erhielt er ebenfalls $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, so dass die Reaktion zwischen Trimethylcarbinol und Chlor in folgender Weise zu verlaufen scheint: $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{Cl}_2 = \text{C}_4\text{H}_8\text{ClOH} + \text{HCl}$, und $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClOH} + \text{HCl} = \text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; die freie Salzsäure und der Alkohol liefern daneben $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, so dass dieses und $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ die primären Reaktionsprodukte vorstellen; die höher chlorirten Butane bilden sich erst bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors in einem secundären Prozesse.

P. Meyer.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf organische Sulfonverbindungen und Oxysulfüre von W. Spring und C. Winssinger (*Bull. de l'Acad. R. de Belg.* [III], 2, 466—486). Siehe *diese Berichte* XV, 445.

Ueber das aus dem Kohlenstoff des Gusseisens erhaltene Kohlehydrat von G. Zabudsky. (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 3.) Bei der Zersetzung durch Kupferchlorid (oder durch ein Gemisch von CuSO_4 mit NaCl) eines nicht manganhaltigen Gusseisens, das weder Graphit, noch Schwefel oder Phosphor, aber

4.104 pCt. chemisch gebundenen Kohlenstoff und 0.23 pCt. Kieselerde enthielt, schied sich der gebundene Kohlenstoff als eine dunkelbraune Substanz aus, die sich wie Kohlehydrat verhielt. Die Analyse derselben ergab Resultate, die sich durch die Formel $C_{12}H_6O_3$ ausdrücken lassen. Ungefähr dieselbe Zusammensetzung hatten die Rückstände, als die Zersetzung des Gusseisens durch Chlorsilber und auf elektrischem Wege ausgeführt wurde. Das Kohlehydrat aus dem Gusseisen lässt sich leicht nitriren und giebt Haloödderivate. Der Jodverbindung entspricht die Formel $C_{60}H_{29}JO_{15}$.

Jawein.

Ueber die isomeren Körper von der Formel $C_4H_{10}SO_4$ von N. Stempnewsky. (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 95.) Da durch die Arbeit von Mazurowskaja (*Journ. für prakt. Chem.* 1876, 13, 178) es zweifelhaft geworden war, ob der von Wetherill (*Ann. Chem. Pharm.* 66, 117) erhaltene Körper wirklich der neutrale Schwefelsäureäthylester sei, unternahm Verfasser die synthetische Darstellung sowohl dieses Körpers, als auch die des isomeren Aethylesters der Isäthionsäure. Zur Darstellung der letzteren wurde das aus Isäthionsäure mittels kohlen-sauren Silbers in nadelförmigen, höchst hygroskopischen Krystallen erhaltene isäthionsaure Silber mit einer äquivalenten Menge von in Aether gelöstem Jodäthyl auf dem Wasserbade eine Stunde lang erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Alkohol ausgezogen. Nach Verdunstung des Alkohols blieb eine syrupartige Flüssigkeit zurück, die als der Aethylester der Isäthionsäure angesehen werden muss, da sie beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Isäthionsäure zerfällt. Das Baryumsalz letzterer Säure, $(C_4H_9SO_4)_2Ba$, scheidet beim Erwärmen mit Salzsäure keine Spur von schwefelsaurem Baryum aus. Der isomere Schwefelsäureäthylester wurde durch Erwärmen von schwefelsaurem Silber mit einer ätherischen Lösung von Jodäthyl erhalten. Derselbe bleibt nach dem Abfiltriren der Aetherlösung, Verdunsten derselben, Schütteln mit Quecksilber zur Entfernung des Jods und endlichem Austreiben des noch anhaftenden Jodäthyls unter der Luftpumpe, als eine ölige, nach Campher riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack zurück. Das spezifische Gewicht des Esters ist 1.167. Zwischen $120-160^\circ$ destillirt er fast unzersetzt und erst bei 200° beginnt die Zersetzung unter Ausscheidung von Kohle und schwefliger Säure. Nur bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt der Ester in Aethylschwefelsäure, Schwefelsäure und Alkohol. Der vom Verfasser dargestellte neutrale Schwefelsäureäthylester ist also identisch mit dem von Wetherill aus Schwefelsäureanhydrid und Alkohol erhaltenen Körper und nicht mit der von Mazurowskaja aus Alkohol und Chlorsulfosäure erhaltenen Verbindung. Dass Mazurowskaja es aber auch nicht mit dem Aethylester der Isäthionsäure zu thun hatte, ist schon daraus zu ersehen, dass ihre Verbindung bei der Zersetzung mit Wasser Aethylschwefelsäure giebt. Was für

eine Verbindung nun eigentlich bei der Einwirkung von Chlorsulfosäure auf Aethylalkohol entsteht, bleibt unentschieden.

Jawein.

Ueber die Bildung der Chinolinbasen bei der Destillation von Cinchonin mit Kali von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **94**, 87). Aus den zwischen 205—230° siedenden Basen wurde Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, vom Siedepunkt 210—215° und Volumgewicht 1.06 isolirt. Es ist in Wasser unlöslich, bildet leicht lösliche Salze und reducirt Goldsalze und Eisenchlorid. Durch Krystallisation der Platinsalze von der sehr kleinen Fraktion 220—226° wurde ein schmelzbares Salz erhalten, welches bei der Analyse auf Dihydrochinolin stimmende Zahlen gab, möglicherweise aber auch ein Gemenge von Tetrahydrochinolin und Chinolin war. — Fraktion 226—231° enthält eine Base von der Zusammensetzung des Chinolins, welche noch nicht völlig rein erhalten worden ist. (Vergleiche jedoch das folgende Referat.)

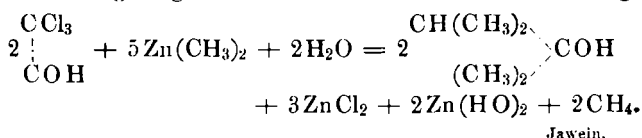
Mylius.

Ueber das vom Cinchonin stammende Chinolin von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* **37**, 208—209). Die stark salzsaure Lösung der Fraktion 226—231° wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether von einer neutralen, stark riechenden, bei 220° siedenden Beimengung befreit: nunmehr roch die abgeschiedene, farblose Base nicht mehr unangenehm, verhielt sich wie ein reiner Körper, färbte sich aber selbst vor Licht und Luft geschützt ziemlich schnell. Das reine Chinolin riecht süß und angenehm, hat bei 0° resp. 11.5° die Dichte 1.1055 resp. 1.0965. Es siedet zwischen 236—237° (corrigirt) bei 775 mm Druck (vergleiche Georg Friese, *diese Berichte* XIX, 2804). Durch Gegenwart des neutralen Körpers wird der Siedepunkt um 4° herabgedrückt. — Das Chinolinchlorhydrat bildet kleine, glanzlose, weisse Würzchen, zerfließt, entwickelt Chinolin Geruch (wie die anderen Salze) und schmilzt bei 93—94° zu einer farblosen Flüssigkeit. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser, Aether, Benzol, etwas weniger in kaltem Wasser und wenig in kaltem Aether und Benzol.

Gabriel.

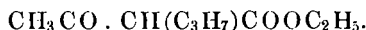
Ueber die Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral von B. Rizza (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 99). Da die Reaktion des Zinkmethyls auf Trichloracetylchlorid ganz analog derjenigen auf Acetylchlorid ist (*diese Berichte* XIV, 2066), so war voranzusetzen, dass eine ähnliche Analogie auch in dem Einwirken zinkorganischer Verbindungen auf Acetaldehyd (*diese Berichte* VIII, 1683) und demjenigen auf Trichloraldehyd bestehen würde. Die letztere Reaktion nahm jedoch einen anderen Verlauf (*diese Berichte* XV, 358). Das durch allmähliches Zugießen von vollkommen trockenem Chloral zu Zinkmethyl erhaltene Reaktionsprodukt erstarrt erst nach Monaten zu einer festen, braunen Masse mit Camphergeruch, aus der

nach der Zersetzung mit Wasser ein schweres Oel und eine wässrige Lösung erhalten wird. Beim Sättigen dieser Lösung und der Waschwasser des Oeles schwamm eine farblose Schicht auf, die nach dem Trocknen mit Baryt und mehrmaliger Fraktionierung eine Siedetemperatur von 117—120° zeigte. Phosphorpentachlorid führte diese Flüssigkeit in das Chlorür $C_6H_{13}Cl$ über. Bei der Oxydation derselben wurden nur Aceton und Essigsäure erhalten. Die vollständige Identität mit dem Dimethylisopropylcarbinol wurde durch Ueberführen derselben mittelst des Jodürs in das bei 73° siedende Tetramethyläthylen, dessen Bromür bei 168—169° schmolz, bewiesen. Das endgiltige Resultat der wahrscheinlich in mehreren Phasen verlaufenden Reaktion, bei welcher also eine Umlagerung stattfindet, lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken.

Propylabkömmlinge und Zersetzungsprodukte des Acetessigäthers von Bewerly S. Burton (*Amer. chem. journ.* 3, 385—395). Propylacetessigester wurde dargestellt, indem man 2 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol gelöst mit 152.7 g Acetessigäther und allmählich 206 g Propyljodid versetzte, die Mischung einige Stunden bis zum Eintritt der Neutralität am Rückflusskühler erhitze, darnach den Alkohol verjagte und den Rückstand mit Wasser versetzte; dabei hob sich ein Oel (117 g) an die Oberfläche, welches gewaschen und getrocknet grösstentheils zwischen 208—209° siedete und bei 0° die Dichte 0.981 aufwies. Die Substanz hat die Formel



Dipropylacetessigester liess sich in analoger Weise aus 27 g Natrium, 270 g Alkohol, 202.2 g Propylacetacetat und 200 g Propyljodid gewinnen. Aus dem Rohprodukt (119 g) wurde der Körper $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_3H_7)_2COOC_2H_5$ vom Siedepunkt 235—236° durch Fraktioniren abgeschieden; er ist, wie der vorhergehende, ein farbloses, angenehm riechendes Fluidum, und zeigt bei 0° die Dichte 0.9585. — Mit Alkali verseift zersetzen sich die beiden Aether, dem Acetessigäther analog, theils (A) in Mono- resp. Dipropylketon, Kohlensäure und Alkohol, theils (B) in Essigsäure, Mono- resp. Dipropyl-essigsäure und Alkohol; aus quantitativen Versuchen berechnet sich für die Beträge der Spaltungen nach A und B folgende Tabelle:

	Monopropylverbindung mit Kalilösung von		Dipropylverbindung mit Kalilösung von	
	10 pCt.	20 pCt.	10 pCt.	20 pCt.
Ketone u. Kohlen- säure	71.68	55.16	34.24	12.22
Organische Salze .	25.78	44.41	58.78	86.69

Dipropylelessigsäure. 20 g Dipropylacetessigäther werden mit 201 ccm 15procentiger, alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler digerirt, darnach mit Wasser das entstandene Keton als Oelschicht abgeschieden und nach dem Verdampfen der mit Schwefelsäure neutralisirten, wässrigen Schicht das Salz der organischen Säure mit absolutem Alkohol ausgezogen; es bildet eine zerfliessliche Masse. Daraus wurde durch Säure die Dipropylelessigsäure, $(C_3H_7)_2CH \cdot COOH$, als farbloses, schwach saures, wenig wasserlösliches, den höheren Fettsäuren ähnlich riechendes Oel abgeschieden; es siedet bei 219.5° und zeigt bei 0° die Dichte 0.9215. Das Baryumsalz ist leicht (Unterschied von der bei 232° siedender isomeren Caprylsäure), das Silber-, Kupfer- und Bleisalz schwer löslich. Der Aethyläther (aus dem Silbersalz und Jodäthyl) siedet bei 183° . — Die erwähnte Oelschicht ist Dipropylacetone, $(C_3H_7)CH \cdot CO \cdot CH_3$, siedet bei $173 - 174^\circ$ und bildet mit Natriumhydrosulfit anscheinend keine krystallinische Verbindung. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dipropylacetacet (das freiwerdende Alkali wurde von Zeit zu Zeit abgestumpft) entstand nicht Dipropyl- β -oxybuttersäure sondern Dipropylacetone und Dipropylelessigsäure. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (18 g mit Oxychlorid (15.8 g) gemischt) auf Diäthyl- β -oxybuttersaures Natrium (33.2 g) wurde Diäthylelessigsäure (Silbersalz, Siedepunkt $190 - 192^\circ$) und nicht, gegen die Erwartung, α -Diäthylisocrotonsäure erhalten (vgl. Schnapp, *diese Berichte* X, 1953; XIII, 431). Ebenso bildet sich Diäthylelessigsäure (statt der erwarteten Triäthylelessigsäure), wenn Diäthyl- β -oxybuttersaures Natrium mit dem 6fachen Gewicht an rauchender Jodwasserstoffsäure gemischt auf $120 - 125^\circ$ erhitzt wird, desgleichen wenn man ein Gemisch derselben Substanzen (1:5) oder eine Mischung des Natriumsalzes (1 Theil) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (3 Theile) einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Gabriel.

Oxydation von Substitutionsprodukten der aromatischen Kohlenwasserstoffe. — XI. Verhalten des Nitro(m)xylols gegen Oxydationsmittel von J. Remsen und M. Kuhara (*Amer. Chem. Journ.* 3, 424—433). Dass dem durch Nitrirung des Metaxylols ent-

stehenden Nitroprodukt die Constitution $\text{NO}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$ zukommt (vgl. Wroblevsky, *diese Berichte* IX, 498) und dass in letzterem bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure das in der *p*-Stellung zur Nitrogruppe befindliche Methyl in die Carboxylgruppe verwandelt wird, zeigen die folgenden Versuche der Verfasser. Käufliches Xylol (meta) wurde durch 30—40stündiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure von der Paraverbindung möglichst befreit, dann nitriert und der unangegriffene Antheil (siehe unten) mit Wasserdampf abgeblasen. Die Oxydation des Nitrokörpers geschah am besten nach Beilstein und Kreusler (*Ann. Chem. Pharm.* 144, 167). Die erhaltene Nitro(*m*)toluylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{NO}_2$, erwies sich als durchweg einheitlich; sie schmolz bei 214° (uncorr.), ihr Kalksalz, $(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, verliert das Krystallwasser bei 150° und nimmt an feuchter Luft 1 Molekül H_2O wieder auf. — Die Nitrosäure wurde durch Zinn und Salzsäure in die Amidosäure verwandelt, dann in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und unter Kühlung durch einen langsamen Strom salpetriger Säure gesättigt; es fiel in weissen Krystallen die Diazoverbindung aus, welche auf unglasirtem Porzellan getrocknet mit viel kochendem Wasser zerlegt wurde. Die mit Ammoniak versetzte Lösung ward eingeengt, die Säure ausgefällt, in Wasser gelöst und durch Thierkohle entfärbt. Die entstandene Oxy-*m*-toluylsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, feine, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 148.5° — 149.5° (corr.), krystallwasserfrei bei 174° , und ihre Constitution wird, da sie mit der *o*-Homo-*p*-oxybenzoesäure identisch ist (vgl. Tiemann und Schotten, *diese Berichte* XI, 767, Reimsen und Iles, *ibid.*, 888), ausgedrückt durch: $\text{OH} : \text{CH}_3 : \text{COOH} = 1 : 2 : 4$. Damit ist zugleich die Constitution des angewandten Nitroprodukts festgestellt. — Aus der Diazoverbindung und concentrirter Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure wurden noch die Chlortoluylsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$ [d. h. $\text{Cl} : \text{CH}_3 : \text{CO}_2\text{H} = 1 : 2 : 4$] resp. die Bromtoluylsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_3$ [analog constituirt], bereitet; erstere löst sich leicht in heissem Alkohol, nur wenig in kochendem Wasser, bildet fast farblose, feine glänzende Nadeln, schmilzt bei 204° (corr.), sublimirt leicht und ist identisch mit dem von Vollrath aus Chlorxylol erhaltenen Körper (*Jahresber. f.* 1866, 605); letztere ist fast nicht löslich selbst in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, schmilzt bei 208 — 209° (corr.) und wurde bereits von Fittig, Ahrens und Mattheides (*Jahresber. f.* 1867, 696) aus Bromxylol gewonnen. — Bei Zersetzung der Diazoverbindung mit Alkohol entstand eine bei 198° schmelzende, noch zu untersuchende Säure. — Das bei der eingangs erwähnten Oxydation unverändert gebliebene Nitroxylol gab nun wiederholt oxydirt immer neue Mengen derselben Nitrotoluylsäure, kann also als einheitliches Produkt gelten,

was auch daraus hervorging, dass es bis auf Spuren in α -Acetyl-
xylylidid vom Schmelzpunkt $127 - 128^\circ$ ($\text{NHCOCH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3$
 $= 1:2:4$; vgl. Wroblevsky, *diese Berichte* IX, 497; Schmitz,
Ann. Chem. Pharm. 193, 177) verwandelt werden konnte. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Photometrie des Absorptionsspectrums der Blutkörperchen
von E. Jessen (*Zeitschr. f. Biologie* XVII, 252). Die Blutkörperchen
wurden intact erhalten, indem das Blut mit einer Lösung von Zucker
und Salz in Wasser verdünnt wurde. Die Unversehrtheit der Körper-
chen wurde vor jedem Versuch durch die mikroskopische Untersuchung
constatirt. Die Verdünnung war bei verschiedenen Blutsorten ver-
schieden; die in Tabellen angegebenen Werthe sind für 100fache Ver-
dünnung umgerechnet. Verfasser ging von einer Lösung von 22.5 g
Zucker und 1.7 g Salz in 500 ccm Wasser aus, welche dann nach Be-
dürfniss weiter verdünnt wurde. Die Blutkörperchen älterer Thiere
erwiesen sich resistenter. Es ergab sich nun, dass die Lichtstärken
im Absorptionsspectrum der Körperchen im Grossen und Ganzen den-
selben Gang zeigen, wie in der Blutlösung; die Absorption durch
die Blutkörperchen ist aber bedeutend stärker. Die Differenzen
der Exstinctionscoefficienten in den Einzelregionen des Spec-
trums sind für die Blutlösung viel grösser, als für die Blutkörperchen.
Die daraus berechneten Differenzen der Exstinctionscoefficienten des
Blutkörperchenstromas sind sehr gering; d. h. die Lichtabsorption
des Stromas nimmt im Allgemeinen wenig zu, und zwar in der Rich-
tung von Roth gegen Violett; im Verhältnisse zur Absorption der
Lösung ist sie also am grössten in Roth und Orange und, abgesehen
von den zwei Absorptionsbändern, am kleinsten im Blau. Die durch
Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung zum Blut geschrumpften Blut-
körperchen absorbiren sehr viel weniger Licht, als die intacten. Den
Verlauf der Zerstörung der Blutkörperchen durch Wasser ersieht man
daraus, dass die Lichtabsorption der Mischungen von $\frac{9}{10}$ bis $\frac{7}{10}$ Blut-
gehalt (mit Zuckerlösung auf das 200fache verdünnt) allmählich ab-
nimmt, bei $\frac{6}{10}$ rapide fällt und bei $\frac{5}{10}$ sich der Lichtabsorption der
Lösung genähert hat. Die Absorption einer durch Zusatz von Aetz-
natron bereiteten Lösung ist grösser, als die eines durch blossen
Wasserzusatz veränderten Blutes. Mit zunehmender Schichtdicke
nimmt die Lichtabsorption der Blutkörperchen natürlich zu; doch
sinkt der für die Schichteneinheit berechnete Exstinctionscoefficient
erheblich; weniger erheblich sinkt der Coefficient mit zunehmendem
Gehalt an Blutkörperchen bei gleicher Schichtdicke. Schöthen.

Zusammensetzung der Eiweisskörper der Hanfsamen und des krystallisirten Eiweisses aus Hanf- und Ricinussamen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* [2], 25, 130). Das Eiweiss wurde aus den Pressrückständen mit 10 pCt. Chlornatriumlösung extrahirt, die Lösung mit Wasser, ohne Einleiten von Kohlensäure, gefällt, und nach dem Drechsel'schen Verfahren (*Journ. pr. Chem.* 23, 97) die Krystallisation bewerkstelligt. Die Analysen ergaben folgende auf aschefreie Substanz umgerechnete Werthe:

	Aus Hanfsamen		Aus Ricinussamen
	gefällt	krystallisirt	krystallisirt
C	50.94	50.98	50.88
H	6.85	6.92	6.98
N	18.62	18.73	18.57
S	0.85	0.82	0.77
O	22.74	22.55	22.79

Wie in der Zusammensetzung, so stimmen die Körper aus Hanf- und Ricinussamen auch in der Krystallform und im chemischen Verhalten überein. Sie lösen sich in Glycerin und werden durch Wasser nicht gefällt; sie sind leicht löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, wenn die in verdünnter Salzlösung abgeschiedenen Krystalle mit Wasser bis zur Entfernung der Salzlösung gewaschen werden.

Schotten.

Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Eiweisses aus Kürbissamen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* 25, 137). Verfasser fand in von Herrn Grubler übersandten Präparaten als Durchschnitt von 5 Analysen 51.78 pCt. Kohlenstoff und 7.22 pCt. Wasserstoff, während Grubler 53.30 pCt. Kohlenstoff und 7.28 pCt. Wasserstoff gefunden hat. Verfasser verbrennt gewöhnlich die Substanzen im Porzellanschiffchen, mit ausgeglühtem Tricalciumphosphat oder Kupferoxyd oder Bleichromat gemischt, mit vorgelegtem gekörntem Kupferoxyd und Kupferdrahtnetz und leitete zum Schluss Luft oder Sauerstoff durch das noch glühende Rohr. Die hier angeführten 5 Verbrennungen sind nicht im Schiffchen, sondern nach Mischen der Substanz mit Bleichromat mittelst eines Drahtes ausgeführt worden. Zum Schluss ist aber ebenfalls Luft oder Sauerstoff durch das Rohr geleitet worden.

Schotten.

Zur Kenntniss der Cholesterine von E. Schulze und J. Barbieri (*Journ. pr. Chem.* [2] 25, 159). Die Samen und Cotyledonen der Keimlinge von Lupinen enthalten ein Cholesterin, welches in seinen Eigenschaften nur so wenig von dem gewöhnlichen Cholesterin, dem Paracholesterin und dem Phytosterin differirt, dass es von den Autoren nicht mit Sicherheit als von ihnen verschieden betrachtet wer-

den kann, eine Auffassung, die natürlich auch die Annahme in sich schliesst, dass die an den genannten Varietäten beobachteten Unterschiede nur durch fremde Beimengungen bedingt sind. Das Cholesterin aus den Lupinensamen gleicht dem gewöhnlichen in der Krystallform, es enthält Krystallwasser, welches es bei 100° abgibt und es giebt dieselben Reaktionen mit Chloroform und Schwefelsäure wie mit Eisenchlorid. Dagegen schmilzt es bei $136\text{--}137^{\circ}$, die spezifische Drehung beträgt $(\alpha)D = -36.4^{\circ}$, die Benzoylverbindung krystallisirt anders und zwar in dünnen Blättchen, welche unter dem Mikroskop als rechtwinklige Täfelchen, meist doppelt so lang als breit, erkannt werden. Sicher verschieden von den genannten Cholesterinen ist aber das aus der Wurzel und dem hypocotylen Glied bei Keimlinge gewonnene Caulosterin. Dasselbe schmilzt erst bei $158\text{--}159^{\circ}$; die Drehung beträgt $(\alpha)D = -49.6$. Die Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure ist dieselbe. Beide von den Autoren beschriebene Cholesterine waren durch Ueberführen in die Benzoylverbindungen und häufiges Umkrystallisiren gereinigt worden. Die relativen Gehalte der verschiedenen Pflanzentheile an Cholesterin betragen in zwei verschiedenen Ernten, A und B:

	A	B
Ungekeimte Samen	0.152	0.135 pCt.
Keimlinge	0.306	0.324 »
Cotyledonen der gleichen Sämlinge	0.392	0.391 »
Uebrige Theile » »	0.227	0.258 »

Aus diesen Bestimmungen folgt, dass die Cholesterine nicht zu denjenigen Samenbestandtheilen gehören, welche während der bei Lichtabschluss stattfindenden Keimung verbraucht werden. Man sieht auch aus der Tabelle, dass die absolute Menge der Cholesterine gestiegen ist, da die Trockensubstanz der Keimlinge während der Keimung nur wenig abnimmt. Es bestätigt diese Erfahrung die von Hoppe-Seyler in seinem Lehrburch ausgesprochene Annahme, dass das Cholesterin wahrscheinlich eines der bei dem allgemeinen Lebensprocess der Zellen resultirenden Spaltungsprodukte ist. — In grünen, am Licht erwachsenen Lupinenpflänzchen fanden sich nur Spuren von Cholesterin. Der bei Beginn der Keimung vorhandene Vorrath wird also bei der im Licht erfolgenden Entwicklung für irgend welche Stoffbildungen verbraucht. (Vergl. auch Hesse unter Organische Chemie.) Schotten.

Zur richtigen Würdigung der „Bemerkungen des Herrn J. L. W. Thudichum zu der Abhandlung: Ueber einige neue Gehirnstoffe von Eugen Parkus“ von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem.* [2] 25, 190). Verfasser weist die Bemerkungen Thudichum's über die unter seiner Leitung ausgeführte Untersuchung des Herrn

Parcus zurück, indem er die von Thudichum aus dessen analytischen Daten gezogenen Schlüsse einer scharfen Kritik unterzieht.

Schotten.

Ueber das Vorkommen von Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern von E. Schulze und J. Barbieri (*Journ. pr. Chem.* [2] 25, 145). Asparagin ist schon von J. Borodin (*Botanische Zeitung* 1878, 802) in den Blattknospen vieler Holzgewächse aufgefunden worden. Verfasser haben es in den Knospen der Birke, der Rosskastanie und der Platane nachgewiesen. Die Kastanienknospen enthalten ausserdem Leucin, die Platanenknospen Allantoïn. Letzteres wurde durch die Analyse, seine Umsetzungsprodukte und die Krystallform zweifellos als solches erkannt. Vom Asparagin wurde es getrennt, indem die wässrige Lösung beider mit Kupferoxydhydrat versetzt wurde, wobei sich das schwer lösliche Asparaginkupfer abschied. Die Menge des Allantoïns in den Knospen ist gering. Die an abgetrennten und in Wasser cultivirten Zweigen entwickelten Sprossen enthielten 0.5 bis 1 pCt. der Trockensubstanz. Geringe Mengen Allantoïn lassen sich durch Fällungen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder mit Silbernitrat und Ammoniak nachweisen. Schotten.

Ueber Fleisch- und Fettproduktion in verschiedenem Alter und bei verschiedener Ernährung von W. Henneberg (*Zeitschr. f. Biologie* XVII, 295—350). Die an Hammeln ausgeführten Versuche bezweckten die Beantwortung der Frage, wie sich bei diesen Thieren je nach dem Aufzucht- und Mastverfahren das Verhältniss zwischen Muskelfleisch und Fett gestaltet. Die Versuchsergebnisse sind in einer Anzahl von Tabellen niedergelegt, an welche sich eine Besprechung derselben schliesst, auf die aber an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann.

Schotten.

Einige Bedingungen der Pepsinwirkung, quantitativ studirt von A. Mayer (*Zeitschr. f. Biologie* XVI, 351—360). Das Pepsin wurde dargestellt, indem die Schleimhaut vom Magen eines frisch geschlachteten Schweins mit Glycerin übergossen wurde und nach mehrwöchigem Stehen die filtrirte Lösung durch Alkohol gefällt wurde. Als Verdauungsobjekt dienten Eiweissstückchen. Die Tödtungstemperatur des Pepsins wurde zwischen 55 und 60° gefunden. Bis zu 55° steigen die Wirkungen des Pepsins mit der Temperatur. Als Optimum der Salzsäuremenge ergab sich eine Säure von 2 p. Mille. Weniger gut als Salzsäure wirken in folgender Reihenfolge: Salpetersäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Milchsäure, Weinsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure. Keine Einwirkung zeigten Buttersäure und Salicylsäure. Die Gegenwart von Bacterien schädigt die Wirkung des Pepsins nicht.

Schotten.

Enthält der Kartoffelzucker gesundheitschädliche Stoffe? von v. Mehring (*Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheits-*

pflege XIV, Heft 2). Nach den Versuchen des Verfassers sind die unvergärbaren Bestandtheile des Kartoffelzuckers (Dextrine) nicht nur unschädlich, sondern sie besitzen sogar einen bedeutenden Nährwerth. Es wurden Quantitäten bis zu 1 k Kartoffelzucker in kurzer Zeit von Menschen und Thieren ohne Nachtheil genossen und mit dem gleichen Erfolg 3—4 g Dextrin Thieren subcutan injicirt. Das Dextrin war aus der vergohrenen Zuckerlösung durch Alkohol extrahirt und mit Aether gefällt worden. Es zeigte Drehung von 104° und reducirte Kupferlösung $\frac{2}{3}$ so stark wie Traubenzucker. — Dass andere Autoren wie Schmitz (*Inauguraldiss. Köln* 1878) und Nessler (*Wochenbl. d. landw. Vereins in Baden* 1880, No. 45) zu dem entgegengesetzten Resultat kamen, wird dadurch zu erklären gesucht, dass ersterer bei seinen Thierversuchen übermässig grosse Dosen injicirte und Nessler bei seinen Versuchen am Menschen die Gährungsrückstände stets im abgedampften und wieder verdünnten Zustand anwandte. Im abgedampften Zustande genossen, kann der beste Wein und das beste Bier ekeleregend wirken, indem hierbei die Extractivstoffe eine Veränderung in ihrer Beschaffenheit erleiden.

Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber Schwefelbestimmungen im Harn der Herbivoren von H. Weiske (*Zeitschr. f. Biologie* XVII, 273). Zur Bestimmung des Schwefels ist der Harn der Pflanzenfresser, ebenso wie der der Fleischfresser und der Menschen, einzudampfen und der Rückstand mit Kali und Salpeter zu schmelzen. Beim Eindampfen ist ein Zusatz von Kali nicht nothwendig. Im Harn eines mit Heu und Bohnen gefütterten Hammels fanden sich beispielsweise folgende Schwefelmengen pro Tag:

a) als schwefelsaure Salze	. 1.108 g = 48.8 pCt. Schwefel,
b) als ätherschwefelsaure Salze	0.906 » = 40.0 » »
c) durch Kochen mit Salzsäure als H ₂ S austreibbar (als Rhodanverbindung).	. . . 0.0496 » = 2.1 » »
d) nach Entfernung von a, b, c durch Schmelzen mit Kali und Salpeter nachweisbar	. . . 0.206 » = 9.1 » »
	<u>2.269 g</u> 100 pCt. Schwefel.

Schotten.

Chemische Zusammensetzung der Ammenmilch von C. Krauch (*Arch. Pharm.* XX, 201). Es wurde an Beispielen festgestellt, dass die Ammenmilch keineswegs immer im Stande ist, die Muttermilch zu

ersetzen, vielmehr zuweilen sehr bedeutende Abweichungen von der Zusammensetzung der normalen Frauenmilch zeigt.

Mylius.

Unterscheidungen der Leichenalkaloide von den Pflanzenalkaloiden von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* XX, 104—106). Es wird bestätigt, was bereits durch Spica (*diese Berichte* XV, 263) auseinander gesetzt worden ist.

Mylius.

Einwirkung von Aether und Alkohol auf Tabak, sowie die Destillation der dadurch gewohlenen Extracte von J. Skalweit (*Arch. Pharm.* XX, 113). Der Verfasser theilt seine Methode der Tabaksanalyse mit (Ausziehen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol u. s. w. siehe *diese Berichte* XIV, 1582 b), welche er insofern modificirt hat, als er die Erhitzung von Anfang an im Wasserstoffstrom vornimmt und nach erfolgter Destillation den Rückstand durch ein mit dem Destillationskolben verbundenes Trichterrohr mit 5 ccm Wasser anfeuchtet und auch dieses noch übertreibt. Von der Trennbarkeit des Ammoniumsulfats vom schwefelsaurem Nikotin durch absoluten Alkohol hat er sich wiederholt überzeugt. Er bedient sich des letzteren daher, um aus dem durch Schwefelsäure titrirten und eingedampften Destillat etwa vorhandenes Ammoniak abzuscheiden. — Der mit Alkohol und Schwefelsäure nach Vorschrift hergestellte Tabaksauszug enthält übrigens selbst fast keine Schwefelsäure, sondern eine organische Säure im freien Zustande.

Mylius.

Zur Bestimmung des Kupfers im Fledermausguano von M. Giunti (*Gazz. chim.* XII, 17—18). Der Verfasser weist den ihm von Hrn. Schiff (*diese Berichte* XIII, 204) und von Hrn. Karwowsky (*diese Berichte* XIV, 1274) gemachten Vorwurf zurück, dass er Controlversuche nicht gemacht habe. Aus dem Wortlaut seiner ersten Publikation führt er den Nachweis, dass er diese keineswegs unterlassen habe. Auch neuerdings hat er in drei Mustern von sardinischem Fledermausguano Kupfer angetroffen.

Mylius.

Einige Versuche über Wirkung von organischer Substanz auf Silbersalze von H. Leffmann (*Analyst* 1882, 33). Ammoniakalische Silberlösung wird zur Untersuchung des Trinkwassers auf organische Substanz empfohlen. Es scheint dem Verfasser unbekannt, dass ein auf Anwendung alkalischer Silberlösung für den genannten Zweck begründetes Verfahren bereits ausgearbeitet worden ist (Fleck, *Journ. p. Chem.* 4, 364).

Mylius.

Gelatingallerte als Dialysator von R. C. Woodcock (*Chem. News* 45, 79). Ein Würfel aus Gelatine, etwa $1\frac{1}{4}$ Kubikzoll gross, in eine mit 0.00025 g Strychnin versetzte, aus Speisebrei erhaltene Lösung — 2.5 L — gebracht, hatte nach 60 Stunden aus derselben eine zum Nachweise hinreichende Menge des Alkaloïdes aufgenommen. (Nach Abscheidung der Gelatine durch Eindampfen auf dem Wasser-

bade und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und Aether, wurde stets eine an organischen, colloidalen Stoffen so arme Lösung erhalten, dass es genügte, den Abdampfückstand einer achtstündigen Behandlung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure bei 60° C. (140° F.) zu unterwerfen, um die anhängende organische Substanz zu zerstören.)

Schertel.

Eine chemische Anomalie (*Chem. News* 45, 50). Bei der Elementaranalyse kaukasischen Petroleums erhielt Schützenberger häufig 101—101.5 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Ursache nachgehend, will er beobachtet haben, dass dieses Petroleum, ebenso wie Benzol und Anilin, durch Destillation über Natrium oder Kupfer die Eigenschaft gewinne, bei der Elementaranalyse mehr als 100 pCt. zu geben; im Dunkeln behalte, durch Belichtung verliere es diese Fähigkeit. Für diese im Lichte nicht ausharrende Eigenschaft jener Körper glaubt Schützenberger nirgend anderswo die Ursache finden zu können, als in der Unsicherheit der Grundlage unseres wissenschaftlichen Gebäudes; er nimmt an, dass die Zusammensetzung von Kohlensäure und Wasser nicht constant sei, oder dass das Atomgewicht in engen Grenzen schwanke und scheint also Willens zu sein, die berühmte Controverse zwischen Berthelot und Proust gegenwärtig, nach den Arbeiten von Stas, wieder zu eröffnen.

Schertel.

Auffindung von Gold und Platin in Gegenwart von Arsen, Zinn und Antimon von Giacomo Campari (*Annali di Chimica* LXXIV, 1—8). Zur quantitativen Trennung dieser Metalle kocht der Verfasser die Sulfide mit concentrirter Salzsäure und schmilzt nach Lösung von Zinn und Antimon den getrockneten Rückstand mit Cyankalium, um Arsen nachzuweisen und die Schmelze auf Platin und Gold zu untersuchen.

Schertel.

Auffindung von Zinn in Gegenwart von Antimon von M. M. Pattison Muir (*Chem. News* 45, 69). Die Sulfide werden mit concentrirter Salzsäure erwärmt und ein Theil der Lösung etwa 10 Minuten mit Kupferspähen gekocht, wodurch das Zinnchlorid zu Chlorür reducirt wird und durch Quecksilberchlorid nachgewiesen werden kann.

Schertel.

Eine Heberöhre mit Filter zum Abheben von Aether u. s. w. von C. J. H. Warden (*Chem. News* 45, 69). Der Apparat ist eine Spritzflasche mit Heberöhre, welche an ihrem in die Flüssigkeit tauchenden Ende ein Baumwollfilter trägt.

Schertel.

Ein Luftthermometer, construirt von O. Pettersson, ausgeführt von F. Müller (*Journ. pr. Chem.* [2], 25, 102). Die Messung des Luftvolumens geschieht bei dem beschriebenen Instrumente nach Regnault's Principe bei constantem Drucke. Da die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft vom äusseren Luftdrucke unbeeinflusst bleibt,

so wird die sehr complicirte Formel Regnaults zur Temperaturberechnung eine höchst einfache. Das Thermometer, dessen Einzelheiten im Originale nachzusehen sind, umfasst die Temperaturen bis 300° und gestattet die Messung von $\frac{1}{100}$ Grad. Schertel.

Verfahren zum Manipuliren mit Schwefelwasserstoff von G. S. de Capanema (*Zeitschrift anal. Chem.* 20, 519). Der Verfasser bringt die mit Schwefelwasserstoff zu fällenden Lösungen in eine Flasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein knieförmig gebogenes Röhrchen, das mit dem Schwefelwasserstoffapparat in Verbindung gebracht wird, durch die andere eine birnförmig aufgeblasene Pipette, die bis auf den Boden des Gefäßes herabgedrückt werden kann. Unter häufigem Umschwenken des Gefäßes wird das Gas in die Flasche geleitet, bis die Flüssigkeit in der Pipette auf constantem Niveau stehen bleibt. Um den Geruch völlig zu vermeiden, kann man auf die Pipette eine mit in Bleizuckerlösung getränkten Papierschnitzeln gefüllte Röhre aufsetzen. Will.

Beiträge zur Weinanalyse von J. Nessler und M. Barth (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 43—63).

1. Ueber Extraktbestimmung im Wein. Die Extraktbestimmungen werden im Allgemeinen nach zwei verschiedenen Principien ausgeführt, je nachdem man unter Extrakt nur die nicht unzersetzt flüchtigen Bestandtheile, oder den von Wasser, Weingeist und den flüchtigen Säuren befreiten Wein versteht. Darnach trocknet man entweder 5—10 ccm des Weines zunächst im Wasserbad, dann im Luftbad bei 110° oder besser unter der Luftpumpe bis zur Gewichtsconstanz, oder man hält das Glycerin möglichst vollständig im Extrakt, indem man Temperaturen über 100° vermeidet, oder dem Wein Zusätze giebt, welche auch bei 110—115° das Glycerin verhindern, sich zu verflüchtigen (Grete's Verfahren *diese Berichte* XIII, 1171). Das erstere Verfahren scheint aus praktischen Gründen für die Begutachtung eines Weines nicht empfehlenswerth. Ein darnach erhaltenes glycerin-freies Extrakt gestattet keine Unterscheidung eines Naturweines von einem ebensolchen, der einen Glycerinzusatz erhalten hat, wie dieses beim Scheelesiren geschieht, oder eines mit Wasser und Weingeist oder Zuckerwasser verdünnten Weines ohne Glycerin, von einem in dieser Weise gestreckten und nachträglich durch Glycerinzusatz vollmundig gemachten. Grete's Extraktbestimmung, die durch eine Reihe von Versuchen geprüft wurde, erfüllt zwar gut den wissenschaftlichen Zweck, in essigstich-freien Weinen einen möglichst genauen Werth für die absolute Summe aller vorhandenen Extraktivstoffe zu erhalten, würde sich aber in der Praxis ohne gleichzeitige Essigsäure- und

Glycerinbestimmung in vielen Fällen nicht bewähren. Nach ihr wird ein Wein, der einen Essigstich bekommen hat, erheblich extraktreicher gefunden, ausserdem unterscheidet sich das barythaltige Extrakt von 10 ccm eines mit Glycerin versetzten, gestreckten Weines durch nichts von dem eines Naturweines. Für die Glycerinbestimmung dürften aus der Differenz der nach beiden angeführten Methoden erhaltenen Zahlen, wenn gleichzeitig die flüchtige Säure bestimmt wird, brauchbare Resultate erhalten werden. — Die Verfasser verfahren bei Extraktbestimmungen in der Art, dass 50 ccm des auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingeengten Weines bei 100° C. 3 Stunden getrocknet werden. Als Trockenapparat dient dabei ein Kupferblechkasten mit doppelter Wandung. Vergleichende Versuche in einer Luft- und Leuchtgas-Atmosphäre zeigen, dass der Luftzutritt dabei keinen Einfluss auf die Gewichtsmenge des Weinextrakts ausübt. Nach dreistündigem Trocknen zeigen sich bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen nur noch solche Differenzen, wie sie durch die Flüchtigkeit des Glycerins bedingt sind. Enthält ein Wein 1 pCt. Glycerin, so verliert er während des Eindampfens und Trocknens durch die Flüchtigkeit desselben etwa 0.14 pCt. Mit Abnahme des Glyceringehaltes verringert sich dieser Verlust. Weine mit irgend erheblichem Glycerinzusatz geben nach dieser Methode ein weiches, schmierig-klebriges Extrakt, während das Extrakt der Naturweine hart und meist voluminös blasig, oder bei starkem, durch Gährung erzieltm Alkoholgehalt hartteigig, plastisch ist. Bei fast allen völlig normalen Weinen stimmt die Menge des auf diese Weise gefundenen Extraktes mit der nach der Hager'schen Tabelle (*Zeitschr. anal. Chem.* 17, 502) aus dem specifischen Gewicht ermittelten überein. Enthält der Wein noch unvergohrenen Zucker oder abnorme Mengen Glycerin, so wird die berechnete Extraktmenge höher, resp niedriger sein, als die wirklich gefundene. Es empfiehlt sich daher, die nach dem Hager'schen Verfahren berechnete Extraktmenge mit der nach obiger Methode bestimmten zu vergleichen. Die Verfasser haben mehrere hundert Extraktbestimmungen in den verschiedensten, zweifellos echten Weinen ausgeführt. Die folgenden Zahlenangaben geben immer die untersten Grenzen der erhaltenen Extraktwerthe, wobei bemerkt wird, dass die absolute Menge des in reinen Naturweinen enthaltenen Extraktes innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken kann. Die in ausgegohrenen Naturweinen vorhandene Extraktmenge steht in gewissem Verhältniss zu der vorhandenen Säure. Sie beträgt nach Abzug der freien Säure bei keinem der untersuchten echten Weine weniger, als 10 ‰. Man wird aber einen höheren Gehalt als 10 ‰ abzüglich der Gesamtsäure verlangen:

- 1) bei Weinen, welche noch viel unvergohrenen Zucker enthalten;

- 2) bei Weinen bestimmter Gegenden, welche erfahrungsmässig körperreiche Weine erzeugen;
- 3) bei Rothweinen. Hier ist die untere Grenze von säurefreiem Extrakt meist 12 ‰. Doch kommt auch ausnahmsweise 10 ‰ als Minimum vor.

Auch aschereiche Weine stehen in ihrem Extraktgehalt über der angegebenen Grenze. Weine von hohem Aschengehalt, die wenig Extrakt geben und deren Asche leicht schmelzbar ist, ohne beim Glühen schwarz zu bleiben, bestehen erfahrungsgemäss zum Theil aus Hefewein. — Das säure- und zuckerfreie Extrakt kann sehr verschieden zusammengesetzt sein. Die durch Gährung erzeugte Glycerinmenge kann zu 7—10 pCt. der erzeugten Alkoholmenge angenommen werden. Reife zuckerreiche Trauben geben viel Glycerin und wenig Pektinstoffe. Die Aschenbestandtheile betragen durchschnittlich etwa 10 pCt. des Gesamtextraktes. Doch kann dieses Verhältniss innerhalb weiter Grenzen schwanken. Die Gesamtmenge der Asche wurde nicht unter 1.4 ‰ gefunden.

2. Ueber eine Modifikation der Neubauer'schen Prüfung von Weinen auf Kartoffelzucker und über das optische Verhalten reiner und gezuckerter Weine (*diese Berichte* VIII, 1285 b, X, 327 f. a, XI, 1833). Kartoffelzucker enthält nach Versuchen der Verfasser auch in seinen besten Sorten 15—18 pCt. unvergärbaren Stoffe von denen je 1 pCt. in 200 mm langer Röhre 1.5° Wild nach rechts dreht. Im Mittel entspricht also 1° Wild Drehung des vergohrenen Weines einem Zusatz von 4 kg Kartoffelzucker auf 1 hl Wein. Bei Gegenwart von noch unvergohrenem Zucker wäre das Resultat in entsprechender Weise zu modificiren (1 pCt. Zucker dreht etwa 1.25° Wild rechts). 1° Wild Drehung von unvergohrenem Kartoffelzucker herrührend, würde einem Gehalt von etwa 800 g chemisch reinem Traubenzucker im hl entsprechen. Schlechtere Sorten Kartoffelzucker enthalten aber auch 26—33 pCt. solcher rechts drehender unvergärbaren Stoffe, welche Fehling'sche Lösung nicht reduciren. — Das von Neubauer beschriebene Verfahren, bei geringer Rechtsdrehung einen normalen von einem kartoffelzuckerhaltigen Wein zu unterscheiden, kann in einem Falle zu Irrthümern führen, wenn der betreffende Wein erhebliche Mengen freier Weinsäure enthält. Während die Aetherfällung bei diesem Verfahren in Wegfall kommen kann, da der Aether aus der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit keine auf das polarisirte Licht einen Einfluss ausübenden Substanzen herausnimmt, so ist es wesentlich, die Weinsäure gänzlich abzuscheiden, was leicht durch essigsäures Kali geschehen kann. Darnach könnte das Neubauer'sche Verfahren in folgender Weise modificirt werden: 210 cem Wein werden unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Kaliumacetatlösung

zum dünnen Syrup eingedampft, mit 90grädigem Alkohol in bekannter Weise behandelt, die filtrirte Lösung unter Zusatz von etwas Wasser und Thierkohle auf etwa 15 ccm eingedampft, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat auf 30 ccm gebracht und polarisirt. Bei einer Drehung von mehr als 0.6° Wild ist der Wein sicher kartoffelzuckerhaltig. Will man die Prüfung auf Kartoffelzucker mit der auf Weinsäure verbinden, so nimmt man die Fällung der Weinsäure nach der Alkoholabscheidung vor, indem man die alkoholische Lösung eindampft, mit Wasser aufnimmt, mit phosphorsäurefreier Thierkohle entfärbt und dem Filtrat essigsäuren Kalk zusetzt, wodurch sich bei Gegenwart freier Weinsäure in kurzer Zeit ein Niederschlag von weinsaurem Kalk bildet. Das Filtrat wird auf 30 ccm gebracht und polarisirt. Das Vorhandensein unvergohrenen Rohrzuckers wird durch eine auffallende Rechtsdrehung bei Polarisation des so erhaltenen Filtrats und annähernd entsprechende Linksdrehung nach dem Eindampfen mit etwas Salzsäure erkannt. Vollständig vergohrener Rohrzucker lässt sich mit optischen Mitteln nicht mehr nachweisen. Caramelzusatz übt keinen Einfluss auf das optische Verhalten der Weine.

3. Ueber Chlorbestimmung und Chlorgehalt in Weinen. Die Bestimmung des Chlors im Wein ist zuweilen von Interesse, insofern der Mangel an Aschebestandtheilen bei verlängerten Weinen häufig zu decken versucht wird durch einen Zusatz von Kochsalz oder Verwendung eines an Rückstand reichen Brunnenwassers, das meist viel Chlorverbindungen enthält. Weine mit abnormem Kochsalzgehalt geben eine Asche, die sich nicht so leicht weiss brennt. Eine Chlorbestimmung der Asche giebt den Chlorgehalt des Weines stets zu niedrig. Am zweckmässigsten wendet man eine Modifikation der Volhard'schen Methode an: 40—50 ccm des entfärbten Weines werden mit Salpetersäure ausgesäuert, mit überschüssiger titrirter Silberlösung versetzt und titrirte Rhodankaliumflüssigkeit zugesetzt, bis ein Tropfen in Eisenalaunlösung eine rothe Färbung zeigt. Der normale Gehalt der Weine an Chlor bleibt unter 0.005 pCt., meist unter 0.002 pCt.

4. Ueber Erkennung freier Weinsäure im Wein. Hierzu dient am besten die oben bei dem Neubauer'schen Verfahren erwähnte Fällung der Weinsäure nach Abscheidung des Weinsteines mit Alkohol, in dem eingedampften und mit Wasser wieder aufgenommenen Filtrat (bis zu $\frac{1}{10}$ Volumen des ursprünglichen Weines) mit etwa $1\frac{1}{2}$ —2 ccm einer 20 procentigen Lösung von essigsäurem Kalk. Noch 0.01 pCt. freier Weinsäure gab in 2 Stunden deutliche Kryställchen von weinsaurem Kalk. Die Menge der Weinsäure übersteigt nach den Resultaten der Verfasser niemals $\frac{1}{6}$ der vorhandenen nicht flüchtigen Säure.

5. Ueber Citronensäurebestimmung im Wein. Diese Säure wird zuweilen übermässig gestreckten Weinen entweder in Substanz

oder, um das Aussehen eines alten Weines hervorzurufen, in Form von Tamarinden zugesetzt. Das zweckmässigste Verfahren zum Nachweis derselben ist folgendes: 100 ccm Wein werden auf 7 ccm eingedampft, nach dem Erkalten mit 80 procentigem Alkohol alles darin Unlösliche abgeschieden, nach einstündigem Stehen filtrirt, der Alkohol verdampft, mit Wasser bis auf 20 ccm versetzt, mit etwas dünner Kalkmilch abgestumpft (bei Rothweinen giebt man etwas Thierkohle zu) und filtrirt. Das noch deutlich saure Filtrat wird mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen des Weines gebracht und etwa 0.5—1 ccm einer kalt gesättigten Lösung von neutralem essigsauerm Blei unter Umschütteln zugesetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht (zur Abscheidung der Phosphorsäure), aus dem Filtrat hiervon durch Ansäuern mit Essigsäure die Weinsäure entfernt, zur Entfernung der Essigsäure eingedampft, mit heissem Wasser aufgenommen und concentrirt, bis der citronensaure Kalk sich abscheidet. Einmal ausgeschieden löst sich derselbe nicht mehr in heissem Wasser. Nach dieser Methode wurden noch 20 mg Citronensäure in 100 ccm Wein deutlich nachgewiesen. Die meisten Naturweine erwiesen sich frei von Citronensäure, einige enthielten Spuren (0.003—0.002 pCt.). win.

Beiträge zur Chemie des Tabaks von R. Kissling (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 64). Nach einer eingehenden Besprechung der zur Bestimmung des Nicotins im Tabak empfohlenen Methoden giebt der Verfasser das von ihm angewandte Verfahren und die zur Prüfung desselben durchgeführten Versuche. Der ausführlichen Beschreibung ist Folgendes zu entnehmen: 20 g Tabakpulver werden mit 10 ccm einer verdünnten alkoholischen Natronlösung (6 g NaOH in 40 ccm H₂O mit 60 ccm 95 procentigem Weingeist versetzt) imprägnirt und hierauf in einer Extraktionsröhre (nach Tollens) extrahirt. Nach zwei bis drei Stunden ist der Tabak erschöpft. Der Aether wird behutsam nicht vollständig übergetrieben, der Rückstand mit 50 ccm einer verdünnten Natronlösung (4 NaOH: 1000 ccm Wasser) versetzt und unter Vorsichtsmaassregeln, durch welche ein Ueberspritzen der Flüssigkeit vermieden wird (siehe das Original), der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Nur bei sehr nicotinreichen Tabaken ist es nöthig, mehr als 400 ccm abzudestilliren. Je 100 ccm werden gesondert aufgefangen und mit Schwefelsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator titirt. — Zum Schluss ist eine Reihe von Nicotinbestimmungen mitgetheilt, welche zeigen, dass der Nicotingehalt vieler Tabaksorten innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt, so dass die vielfach in der Literatur sich findenden Zahlenangaben über den Nicotingehalt einer bestimmten Tabaksorte werthlos sind. Der Nicotingehalt variirt nicht nur nach den verschiedenen Ernten, auch in demselben Jahrgange, in

derselben Packung finden sich erhebliche Unterschiede. Im Allgemeinen sind die trockenere, dünnen Tabaksblätter nicotinarm, die dicken, saftreichen nicotinreich.

Will.

Ueber das Verhalten des chromsauren Bleies bei Verbrennungen und zu Sauerstoff von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* 25, 141). Verfasser hält es für unerlässlich, bei Anwendung von Bleichromat gegen Ende der Verbrennung Luft oder Sauerstoff durch das noch glühende Rohr zu leiten, da ohne diese Maassregel der Kohlenstoff selbst durch schmelzendes Bleichromat nicht vollständig verbrannt würde. Verfasser fand für 0.25 g Substanz ein Deficit von 0.36 pCt Kohlenstoff, welches sich in dem Bleichromat durch späteres Ueberleiten von Sauerstoff als Kohlensäure nachweisen liess.

Schotten.

Ueber arsenhaltiges basisches Wismuthnitrat von R. H. Chittenden und S. W. Lambert (*Amer. chem. journ.* 3, 396—402). Bei der gerichtlichen Untersuchung einer Leiche waren in den Eingeweiden 2.38 Grain, in dem Muskel- und Knochengewebe 2.84 Grain arseniger Säure gleichmässig vertheilt, im Magen und Milz Wismuth, 5.38 Grain basischen Wismuthnitrats ($\text{BiNO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) entsprechend gefunden worden. Um den Einwand der Vertheidigung: das Arsenik rühre vom Wismuth her, welches die verstorbene Person reichlich als Arznei genossen, zu prüfen, stellten die Verfasser folgende Versuche an: 1. Nachdem constatirt, dass die Bestimmung des Arsens nach der Methode von Chittenden und Donaldson (*diese Berichte* XIV, 373) durch Gegenwart von Wismuth nicht gestört wird (angewandt 0.00303, 0.00303, 0.00277 g Arsenik; gefunden a) ohne Zusatz von Wismuth: 0.00300, 0.0029, 0.00225; b) nach Zusatz von Wismuth: 0.0029, 0.0028, 0.0021 g Arsenik) wurden 14 verschiedene Muster Wismuth geprüft: nur eine erwies sich arsenfrei, die anderen 13 enthielten von 0.00440 bis zu 0.05847 pCt. Arsen, und zwar im Mittel (auf arsenige Säure umgerechnet): 0.01302 pCt. 2. Um festzustellen, ob beim fortgesetzten Genuss arsenhaltigen Wismuthsubnitrats das Arsen sich im Thierkörper anhäuft oder immer wieder abgeschieden wird, fütterte man einen Hund 5 Wochen lang mit Nahrung, welcher steigende Portionen arsenigen Wismuthsubnitrats zugesetzt wurden: letzteres waraus einem 0.01226 pCt. arseniger Säure enthaltenden Wismuth bereitet. Der Hund erhielt täglich 3 Dosen und zwar jede zu 0.0648 g, schliesslich zu 6.48 g; letztere wurden die 3 letzten Wochen hindurch verabreicht. Im Ganzen waren 539 g Subnitrat d. h. 0.06608 g arseniger Säure verfüttert. 24 Stunden nach der letzten Dosis ward der Hund getödtet. Es fanden sich im Magen 0.00036 g, in den grossen Eingeweiden 0.0006, in den kleinen 0.0002 g Arsen; in Leber, Milz, Gehirn, Blut deutlich wahrnehmbare, aber unwägbare Mengen, in Nieren, Herz, Lungen und Muskel (Schenkel) äusserst minimale Spuren Arsen. In Magen und Eingeweiden

beträchtliche Mengen, in Blut und Leber nur Spuren von Wismuth. Hieraus ist zu schliessen, dass der grösste Theil des verabreichten Arsens nicht resorbirt war; denn selbst angenommen, dass Abscheidung und Resorption sich ins Gleichgewicht gesetzt, hätten die Nieren namhafte Mengen Arsenik enthalten müssen (vergleiche Johnson und Chittenden *diese Berichte* XIV, 853). — Die Nichtaufnahme des Arsens ist im vorliegenden Fall durch seine Verbindungsform bedingt: als arsenige Säure sollte es sich in Wasser lösen; dementgegen gab eine Probe arsenhaltigen Wismuthnitrats (aus einem der erwähnten Wismuthmuster bereitet) an die 70fache Menge heissen Wassers keine Spur Arsen, dagegen an verdünnte Schwefelsäure die Gesamtmenge ab. — Aus den Versuchen ist zu schliessen, dass die untersuchten Wismuthsubnitratproben bei einem wägbaren Gehalt an Arsenik selbiges nicht in leicht resorbirbarer Form enthalten.

Gabriel.

Quantitative Scheidung des Harzes von Fetten von Thomas S. Gladding (*Amer. chem. Journ.* 3, 416—419). Die vom Verfasser vorgeschlagene Methode gründet sich auf die Löslichkeit des Harzsauren, und die Unlöslichkeit des fettsauren Silbers in Aether. Er verfährt wie folgt: Etwa 0.5 g des harzhaltigen Fettes werden in einer kleinen Flasche mit 20 ccm 95 pCt. Alkohols bis zur Lösung geschüttelt, mit einem Tropfen Phenolphtaleïn und tropfenweis mit alkoholischer Kalilösung versetzt bis zum Eintritt der Alkalität (tiefrothe Färbung): nach Zugabe einiger weiterer Tropfen Alkali wird die Flasche 10 Minuten auf dem Wasserbade bis zur Siedetemperatur des Alkohols erhitzt, um die letzten Spuren des Fettes zu verseifen. Der erhaltene Inhalt des lose verkorkten Fläschchens wird in einem Messcylinder (100 ccm) durch Zusatz von Aether auf 100 ccm verdünnt und einen Augenblick durchgeschüttelt. Dann wird etwa 1 g chemisch reinen neutralen, staubfein gepulverten Silbernitrats zugegeben und nun 10—15 Minuten lang stark geschüttelt, bis sich der flockige Niederschlag von stearin- und ölsaurem Silber zusammengeballt und abgesetzt hat (dem Chlorsilber ähnlich); von der obenauf stehenden Flüssigkeit lässt man 50 ccm (wenn nicht klar durch ein kleines Filter) in einen zweiten Messcylinder laufen, und überzeugt sich durch Zusatz von etwas Silbernitratpulver, dass alle Fettsäuren ausgefällt sind, d. h. dass eine flockige Fällung nicht mehr hervorgerufen wird. Jetzt fügt man 20 ccm einer Mischung von Salzsäure und Wasser (1 : 2) hinzu, schüttelt kräftig, lässt das Chlorsilber sich absetzen, hebt einen aliquoten Theil der überstehenden Flüssigkeit ab und lässt ihn in einer Platinschale auf dem Wasserbade verdunsten: der hinterbleibende Rückstand wird gewogen: er besteht aus dem Harz mit einer Beimengung von Oelsäure, und zwar sind, wie Versuche ergaben, für jede 10 ccm Aether, die zum Ausschütteln der salzsauren Flüssigkeit in Verwendung kamen, 0.00235 g vom Gesamt-

gewicht der in Aether gelösten Substanz als Oelsäure in Abzug zu bringen. Prüfung von reinen oder mit Harz versetzten Fettsäuren aus Seife oder Leinsamenöl gab befriedigende Resultate. Gabriel.

Abscheidung und indirekte Bestimmung von Kali und Natron in Pflanzenaschen, Düngemitteln etc. von Clifford Richardson (*Amer. Chem. Journ.* 3, 422—424). Nur wenn reine Chloride des Kaliums und Natriums vorliegen, liefert die indirekte Analyse brauchbare Resultate. Verfasser verfährt deshalb folgendermaassen: die Asche wird mit Salpetersäure mehrmals eingedampft, dann führt man die entstandenen Nitrate durch Zusatz einiger Gramm Oxalsäure und 1—2 maliges Eindampfen auf dem Wasserbade in Oxalate über, und verwandelt diese durch schwaches Glühen in Carbonate. Beim Lösen mit Wasser und Filtriren durch ein kleines Filter bleiben Calciumcarbonat, -sulfat und -phosphat sowie Magnesium als Carbonat grösstentheils zurück. das Filtrat wird mit einem geringen Ueberschuss von Barylösung aufgeköcht und, um die Magnesia völlig abzusecheiden, zur Trockniss gebracht: den Rückstand laugt man mehrmals mit je 5 ccm Wasser aus, giesst durch ein Filter von 7 cm Durchmesser, fügt reines Ammoncarbonat zum Filtrat, dampft zur Trockniss, nimmt mit Wasser auf und filtrirt durch ein kleines Filter in eine gewogene Platinschale. Nach Zusatz von Salzsäure, Eindampfen, schwachrothem Glühen. Lösen in Wasser, Filtration von einem kohligen Rückstand, Eindampfen des Filtrates und Erhitzen auf 130^o bleiben die reinen Chloride völlig weiss und geeignet zur Chlorbestimmung zurück. Gabriel.

Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Schmelzpunkte von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Chem. Soc.* 1882, 111—113). Ein dünnes etwa 20 mm langes und 10 mm breites Eisenblech ist mit einem Ausschnitte zur Aufnahme der Thermometerkugel und einer 1.5 mm tiefen, 2 mm im Durchmesser haltenden Vertiefung ausgestattet. Eine dünne Glasröhre, in deren unteres kugelförmig aufgeblasenes Ende ein feiner ausgeplatteter und L-förmig gebogener Platindraht eingeschmolzen ist, dient als Schwimmer. In die Vertiefung des Bleches wird eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz eingeschmolzen, und mit dem eingetauchten Platindraht des Schwimmers erstarren gelassen. Nun wird das Thermometer in die Oeffnung gebracht und das Ganze in ein kleines Becherglas mit Quecksilber gesenkt und langsam erwärmt. Sobald der Schmelzpunkt erreicht ist, steigt der freigewordene Schwimmer in die Höhe. Schertel.

Volumetrische Bestimmung von Antimon neben Zinn von E. F. Herroun (*Chem. News* 45, 101). Die Eigenschaft des Antimonpentachlorids durch Jodwasserstoff unter Freiwerden von Jod zu Antimontrichlorid reducirt zu werden, wird als Grundlage der Methode empfohlen; Belege werden jedoch nicht mitgetheilt. Schertel.