

## Referate.

### Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

**Doppelte Zersetzungen der Halogenverbindungen des Silbers** von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 817). Die Reaktionen der Silberhalogenverbindungen werden nach dem Verfasser von denselben Principien beherrscht, wie die der analogen Verbindungen des Quecksilbers, welche in vorangehenden Mittheilungen behandelt sind. (Vergl. *das vorige Heft dieser Berichte*).

Horstmann.

**Halogenverbindungen des Silbers und Kaliums** von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 912). Verfasser bedarf für die Schlussfolgerungen zu der vorstehend erwähnten Mittheilung einiger Silberdoppelverbindungen, deren Bildungswärme er jetzt zu bestimmen versucht.

Horstmann.

**Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionserscheinungen in Gasen** von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 94, 822; vergl. *diese Berichte* XV, 719, 720). Ergänzungen der früheren Mittheilungen, die Zweifel über die Zuverlässigkeit der Untersuchungsmethode beseitigen sollen. — Die Weite der Röhren scheint ohne Einfluss, wenn dieselbe mehr als 5 mm beträgt. — In einem Gemisch von Cyangas und Sauerstoff wurde die Geschwindigkeit der Explosionswelle gleich 2195 m gefunden.

Horstmann.

**Ueber die specifische Wärme der gasförmigen Untersalpetersäure** von Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 94, 916). Die Wärmecapacität des Dampfes der Untersalpetersäure ( $\text{NO}_2$ ) ist nach dem Verfasser zwischen 200 und  $100^0$  grösser als diejenige anderer Gase von gleicher Condensation ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) und grösser als die Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile. Was die Untersalpetersäure aber von allen anderen bisher untersuchten Dämpfen unterscheidet, ist, dass ihre Wärmecapacität bei niedrigeren Temperaturen (von  $100-26^0$  oder von  $51-26^0$ ) beträchtlich grösser ist als bei höheren. Sie enthält, wie daraus ersichtlich ist, die Wärmemenge, welche bei der zunehmenden Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $\text{NO}_2$  verbraucht wird. Weitere Details sollen folgen.

Horstmann.

**Ueber den Normalkohlensäuregehalt der Atmosphäre** von Dumas (*Compt. rend.* 94, 589). In der im Auszug schwer wiederzugebenden Abhandlung hebt Hr. Dumas zunächst hervor, dass die Atmosphäre hinsichtlich ihres Kohlensäuregehaltes hauptsächlich durch geologische Erscheinungen beeinflusst wird, indem sie durch die Kohlensäureexhalationen in vulkanischen Gegenden sich anreichert an diesem Gas, dasselbe aber wieder durch die fortdauernden Ablagerungen von kohlensaurem Kalk in den Weltmeeren verliert, dass dagegen die Menge der durch physiologische Prozesse entstehenden und verschwindenden Kohlensäure kaum einen merklichen Einfluss auf die Zu- oder Abnahme dieses Gases in der Atmosphäre auszuüben im Stande ist. Hr. Dumas schlägt daher bei der wichtigen Rolle, welche die Kohlensäure in geologischer Beziehung spielt, vor, an möglichst verschiedenen Orten der Erde behufs gleichzeitiger Bestimmung der Kohlensäure in der Luft Stationen zu errichten, um die localen Einflüsse, wie Nähe von Städten, Regenwetter u. s. w., auszuschliessen und die Zu- oder Abnahme der Kohlensäure mit der Zeit erkennen zu können.

**Einwirkung des Ozons auf Manganoxydulsalze** von Maquenne (*Compt. rend.* 94, 795). Bekanntlich bringt Ozon in Manganoxydulsalzen einen braunen Niederschlag von Superoxydhydrat hervor. Dieser Niederschlag hat die Zusammensetzung  $H_2Mn_2O_5$ . Aber nur in völlig neutralen Flüssigkeiten bildet sich lediglich Superoxyd, in sauren Flüssigkeiten entsteht je nach der Menge der Säure entweder zugleich oder ausschliesslich Uebermangansäure oder endlich Manganoxydsalz. So bildet sich in Mangansulfatlösung, die 1.3 g  $MnSO_4$  (= 1 g  $MnCO_3$ ) auf 1 L und mehr als 10 pCt.  $H_2SO_4$  enthält, nur Uebermangansäure; enthält die Lösung mehr als 30 pCt.  $H_2SO_4$ , so entsteht lediglich Manganoxydsulfat. In concentrirter Salzlösung (10 g  $MnCO_3$  auf 1 L) entsteht der Superoxydniederschlag, wenn die Flüssigkeit weniger als 50 pCt. freie Schwefelsäure enthält; bei grösserem Säuregehalt entsteht jedoch nur Manganoxydsalz. In Manganoxydulnitratlösungen, die 1 g  $MnCO_3$  im Liter enthalten, bringt Ozon keinen braunen Niederschlag mehr hervor, wenn die Flüssigkeit 5—48 pCt.  $HNO_3$  enthält; concentrirtere und ebenso säurereichere Flüssigkeiten geben einen Niederschlag. Manganchlorür giebt in neutraler Lösung die braune Fällung, in saurer Lösung (1 g  $MnCO_3$  und 35 g  $HCl$  im Liter) Rothfärbung von Uebermangansäure, in säurereicherer Lösung Braunfärbung und Entwicklung von Chlor. Manganacetat giebt in neutraler Lösung den Niederschlag, in saurer Lösung stets nur Braunfärbung von Oxydsalz.

Pinner.

**Ueber den durch den elektrischen Strom bewirkten Rückgang in der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon** von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 94, 646). Verfasser haben die Beobachtung gemacht, dass bei der Ozonisirung des Sauerstoffs

unter stark vermindertem Druck zunächst Ozon bis zu einer bestimmten Quantität entsteht, dass bei fortdauernder Wirkung des Stromes die Menge des Ozons wieder abnimmt bis zum völligen Verschwinden, um nun von Neuem zu entstehen bis zu dem zuerst beobachteten Maximum u. s. w. Man erkennt die ununterbrochene Zunahme und Abnahme des Ozons an den Oscillationen, welche die zur Messung des Gasdruckes benutzte Säule von concentrirter Schwefelsäure zeigt. Das Verschwinden des Ozons hört auf, wenn der Strom unterbrochen wird. Als Ursache dieser Erscheinung glauben die Verfasser auf Grund einer Anzahl von Experimenten die Erwärmung ansehen zu müssen, welche durch die vereinigte Wirkung des Stromes und der Zersetzung des Ozons hervorgebracht wird.

Pinner.

**Diffusion von Kohle** von Pernolet (*Compt. rend.* 94, 99). Verfasser erwähnt mehrere neue Beispiele von Diffusion von Kohle, ähnlich denen, über die mehrfach in den Berichten referirt worden ist.

Pinner.

**Einwirkung saurer Lösungen auf Zinnoxidul** von A. Ditte (*Compt. rend.* 94, 792). Kocht man weisses Zinnoxidulhydrat mit Wasser, so beobachtet man auch nach längerer Zeit keinerlei Veränderung, lässt man aber einen kleinen Krystall von Zinnchlorür in die kochende Mischung hineinfallen, so färbt sich dieselbe fast augenblicklich rosa, dann roth, und nach einigen Minuten ist alles Hydrat in bald grüne, bald tief violette Krystalle des Oxydul's umgewandelt. Fügt man in kleinen Antheilen mehr Zinnchlorür zu der fortdauernd im Kochen erhaltenen Mischung, so wird das Oxydul wieder allmählich weiss und geht in ein dichtes Krystallpulver über, um schliesslich, wenn das Chlorür im Ueberschuss zugesetzt worden ist, eine weisse, gelatinöse Masse zu geben. Es entsteht nämlich beim Zusatz von Zinnchlorür zunächst eine entsprechende Menge Zinnoxichlorür  $2\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{SnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , welches sich jedoch durch das kochende Wasser sofort zersetzt in Zinnoxidul und Zinnchlorür. Da sich letzteres mit dem Zinnoxidulhydrat wieder zum sich zersetzenden Oxychlorür vereinigt, so muss natürlich in kurzer Zeit sämmtliches Oxydulhydrat in Oxydul durch selbst sehr kleine Mengen Zinnchlorür übergeführt werden können. Wenn dagegen genügend Zinnchlorür vorhanden ist, so dass eine Dissociation des entstehenden Oxychlorürs nicht mehr eintreten kann, so vereinigt sich das schon gebildete Oxydul mit dem Zinnchlorür zum Oxychlorür, wobei schliesslich das nichtkrystallisirende Oxychlorür  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{SnO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht. Dieselbe Erscheinung wie Zinnchlorür bringt der Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure hervor: alles Zinnoxidulhydrat geht in Oxydul über. Auch durch Zusatz von Salmiak wird dieser Uebergang bewirkt, weil bekanntlich der Salmiak beim Kochen mit Wasser in weggehendes Ammoniak und in Salzsäure sich zerlegt. Auch die Essigsäure verhält sich wie das Zinnchlorür.

Dagegen wird durch Schwefelsäure die Umwandlung des Oxydulhydrats in Oxydul nicht bewirkt, weil nämlich das zunächst sich bildende basische Sulfat durch kochendes Wasser nicht zersetzt wird. Nur durch solche Säuren wird Zinnoxidulhydrat in Oxydul verwandelt, deren basische Salze durch Kochen mit Wasser in neutrales Salz und in Oxydul zerlegt werden.

Pinner.

**Ueber einige gegen Lakmus neutrale Phosphate** von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 94, 649). Wie bereits früher mitgetheilt (*diese Berichte* XIV, 2236) ist es den Verfassern gelungen, durch sehr vorsichtiges Neutralisiren von Phosphorsäure mit Natronlauge und Verdunstenlassen der Lösung im Vacuum ein Sesquinatriumphosphat, welches 3 Aequivalente Wasser enthält, in krystallisirtem Zustande darzustellen. Wird die Verdunstung durch einen Luftstrom bewirkt, so entsteht ein Salz mit 15 Aequivalenten Wasser, welches bei 55° schmilzt, sonst aber wie das erstere Salz, nachdem es wieder erstarrt ist, bei 200° die letzten Reste seines Constitutionswassers verliert, wiederum schmilzt und dann beim Abkühlen zu einem durchsichtigen Glase erstarrt. Der geringste Ueberschuss sowohl an Säure wie an Base verhindert das Entstehen dieser Salze. Mit Kaliumhydrat und Ammoniak konnten entsprechende Phosphate nicht gewonnen werden. Dagegen werden in gut krystallisirtem Zustande Kalium-, Natrium- und Ammoniumnatriumsalze erhalten von der Zusammensetzung  $K_3Na_3H_6(P O_4)_4 + 22H_2 O$  und  $(NH_4)_3Na_3H_6(P O_4)_4 + 3H_2 O$ .

Pinner.

**Ueber neue Verbindungen der Salpetersäure und der Essigsäure mit Ammoniak** von L. Troost (*Compt. rend.* 94, 789). Nach seiner früher besprochenen Methode (*diese Berichte* XIV, 992) hat Verfasser durch Einleiten von Ammoniak in Ammoniumnitrat die Verbindung  $2HNO_3 \cdot 5NH_3$  gewonnen. Dieselbe ist unterhalb—22° fest, schmilzt langsam bei dieser Temperatur, zeigt alsdann die Erscheinung der Ueberschmelzung und wird bei raschem Abkühlen dickflüssig, bei —30° eine durchsichtige, blätterige Masse. Die Dissociationsspannung der Verbindung ist bei —30° = 90 mm, bei —26° = 115 mm, bei —18° = 170 mm, bei —10° = 250 mm, bei 0° = 365 mm, bei +10.1 = 525 mm, bei 14° = 600 mm, bei 20.8 = 765 mm, bei 25° = 930 mm. Neben dieser Verbindung scheint eine zweite, bei —55° noch nicht fest werdende Verbindung  $HNO_3 \cdot 4NH_3$  zu existiren. — Mit Essigsäure bildet das Ammoniak ausser den bekannten Verbindungen noch die beiden folgenden: 1)  $C_2H_4O_2 \cdot 4NH_3$ , Schmelzpunkt bei ca. 18°; 2)  $C_2H_4O_2 \cdot 7NH_3$ , Schmelzpunkt bei —32°. Beide zeigen die Erscheinung der Ueberschmelzung.

Pinner.

**Ueber den Siedepunkt des Zinks** von J. Violle (*Compt. rend.* 94, 720). Der Siedepunkt des Zinks ist von Sainte-Claire Deville

und Troost bei 1040°, von Becquerel bei 932° liegend gefunden worden. Wegen der grossen Differenz dieser Beobachtungen hat Verfasser die Kochtemperatur des Zinks noch einmal in einem Apparate bestimmt, bei welchem das Gefäss des Luftthermometers in dreifacher Umhüllung sich befand, so dass schliesslich beim vollen Kochen des Zinks die Temperatur sehr lange constant blieb. Verfasser fand nun in Uebereinstimmung mit Becquerel diese Temperatur gleich 930°.

Pinner.

**Krystallisirtes Galliumoxychlorid** von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 94, 695). Wasserhaltiges, gelatinöses Galliumchlorid verwandelt sich im Laufe mehrerer Jahre in eine von stark saurer Flüssigkeit durchtränkte Krystallmasse. Die Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskop als reguläre Octaëder, sind ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht und lösen sich kaum in Wasser und in kalter Salpetersäure, ziemlich langsam in Salzsäure, aber sofort in Kalilauge. Sie haben die Zusammensetzung  $\text{Ga}_6\text{O}_6\text{Cl}_6 + 14\text{H}_2\text{O}$  und sind nach Verfasser vielleicht  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Pinner.

**Magnesia alba** von K. Kraut (*Arch. Pharm.* 20, 180—187). Im Gegensatze zu Beckurts (*diese Berichte* XIV, 1708, 2062) hält der Verfasser auf Grund der Untersuchungen von Maignac, Nörsgaard, Jörgensen und seiner eigenen an der Existenz der vierfach und fünffach gewässerten neutralen kohlen sauren Magnesia fest, thut dar, dass, wie er schon früher ermittelt hat, dreifach gewässerte kohlen saure Magnesia bei 100° die Hälfte ihres Wassers, aber keine Kohlensäure abgibt, und theilt auf's neue vollständige Analysen von der Magnesia alba mit, aus denen hervorgeht, dass die letztere, gleichviel ob durch Doppelzersetzung oder durch Kochen von Bicarbonat erhalten, auf  $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2$  enthält, bei 100° mit dem Wasser etwas Kohlensäure abgibt, durch anhaltendes Kochen bis auf  $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2$  Kohlensäure verlieren kann, dadurch aber nicht bis auf die Zusammensetzung  $7\text{MgO} \cdot 5\text{CO}_2$  gebracht wird. Dies entspricht den älteren Angaben, insbesondere von Fritzsche. Er glaubt endlich annehmen zu dürfen, dass den Angaben von Beckurts analytische Fehler zu Grunde liegen.

Mylilius.

## Organische Chemie.

**Weitere Untersuchungen über die Oxydation des Glycerins durch Kaliumpermanganat** von G. Campani und D. Bizzarri (*Gazz. chim.* XII, 1—7). Durch langsame Oxydation von Glycerin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei niederer Tempera-

tur (2—10<sup>0</sup>), wurden Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und geringe Mengen Tartronsäure erhalten. Letztere wurde durch Fällung mit Bleiacetat und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff im freien Zustande und als Mangansalz gewonnen. In der Krystallform stimmte das letztere mit dem Mangansalze von der nach Dessaignes dargestellten Tartronsäure überein. Die freie Säure schmolz bei 185<sup>0</sup>.

Mylius.

**Notiz über das Vorkommen von Bernsteinsäure in einem Rindenüberzug auf Morus alba** von G. Goldschmidt (*Monatshefte für Chem.* 3, 136—138). Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass an den Maulbeerbaumstämmen aus Rissen der Rinde eine salzig schmeckende Flüssigkeit ausfließt, die namentlich an der Windseite zu krystallinischen Krusten eintrocknet. Diese Krusten bestehen hauptsächlich aus bernsteinsaurem Kalk und etwas kohlensaurem Kalk. Verfasser glaubt, dass die Bernsteinsäure in diesem Falle vielleicht einer Gährung der im Maulbeerbaumsaft vorkommenden Aepfelsäure ihre Entstehung verdankt.

Pinner.

**Ueber die Bildung der zweibasischen Säuren, Sebacinsäure und Suberinsäure, bei der Destillation roher Fettsäuren mittelst überhitzten Wasserdampfes** von A. Cahours und E. Demarçay (*Compt. rend.* 94, 610). Bei der Fortsetzung ihrer eingehenden Untersuchungen über die Produkte, welche bei der Destillation der rohen Fettsäuren in einem Strom überhitzten Wasserdampfes entstehen, haben die Verfasser ausser den früher aufgefundenen Zersetzungsprodukten (Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  und Säuren der Essigsäurereihe) jetzt noch die Bildung der Sebacinsäure und Suberinsäure constatiren können. Die beiden Säuren wurden durch sorgfältiges Fractioniren ihrer Methyläther von einander getrennt. Ihre Entstehung schreiben die Verfasser der Zersetzung der Oelsäure zu.

Pinner.

**Ueber Naphtalintetrasulfosäure** von C. Senhofer (*Monatshefte für Chem.* 3, 111—117). Von dieser Säure, deren Gewinnung (*diese Berichte* 8, 1486) mitgetheilt worden ist, sind eine Anzahl Salze dargestellt und dabei die Beobachtung gemacht worden, dass neben derselben eine zweite entsteht, welche ein grünes Kupfersalz bildet, aber nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Das Baryumsalz,  $C_{10}H_4S_4O_{12}Ba_2$ , scheidet sich je nach der Temperatur, bei welcher es krystallisirt, mit wechselndem Wassergehalt (7, 10, 13 und  $15H_2O$ ) in zum Theil schnell verwitternden Prismen aus. Das Bleisalz,  $C_{10}H_4S_4O_{12}Pb_2 + 6H_2O$ , ist eine sehr leicht lösliche, unendlich krystallinische Masse; das Kupfersalz,  $C_{10}H_4S_4O_{12}Cu_2 + 12H_2O$ , bildet ziemlich grosse, rein blaue Prismen, die leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser sich lösen und bei 150<sup>0</sup> noch  $3H_2O$  zurückhalten; die aus dem Kupfersalz dargestellte freie Säure,  $C_{10}H_3S_4O_{12}$

+ 4 H<sub>2</sub>O, bildet starke, sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösliche Prismen, die oberhalb 170° sich zersetzen; das Silbersalz, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>S<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Ag<sub>4</sub> + 2½ H<sub>2</sub>O, bildet leicht lösliche, feine Nadeln; das Kaliumsalz, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>S<sub>4</sub>O<sub>12</sub>K<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O, in Alkohol unlösliche Nadelbüschel; das Natriumsalz, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>S<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Na<sub>4</sub> + 8 H<sub>2</sub>O, vierseitige, schnell verwitternde Prismen. Versuche, durch Schmelzen mit Kali, durch Destillation mit Cyankalium u. s. w. weitere Derivate der Säure darzustellen, ergaben negative Resultate. Pinner.

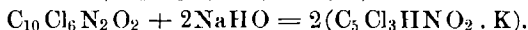
**Ueber ein Isomeres des Orcins, das Lutorcin** von G. Vogt und A. Henninger (*Compt. rend.* 94, 650). In Folge der Abhandlung von Knecht über Cresorcin (*diese Berichte* 15, 298) veröffentlichten die Verfasser eine von ihnen im Jahre 1875 ausgeführte Untersuchung über eine Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, die sie durch Bromiren von Paracresol und Schmelzen der erhaltenen Bromverbindung mit Kaliumhydrat gewonnen haben. Das Bromcresol, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BrOH, entsteht in energischer Reaction auf Zusatz der berechneten Menge Brom zum Cresol, beide in der doppelten Menge Chloroform gelöst, bildet farblose bei 17—18° schmelzende Nadeln und siedet bei 218—220°. Beim Schmelzen mit Kali bei 200—210° geht das Bromcresol leicht in C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, das Lutorcin, über, welches in zu Warzen vereinigten kleinen farblosen Nadeln krystallisirt, bei 104—105° schmilzt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, in alkalischer Lösung an der Luft sich blutroth färbt, ebenso mit Chlorkalk und Kaliumpermanganat intensive Rothfärbung, mit Eisenchlorid erst eine tief grüne Färbung, dann einen braunrothen, allmählich heller werdenden eisenfreien Niederschlag giebt und bei Gegenwart von Ammoniak in gelbbraunes Lutorcein übergeht. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure liefert das Lutorcin ein Phtalein, welches sich völlig wie das Resorcinphtalein verhält. — Neben dem Lutorcin entsteht beim Schmelzen von Bromcresol mit Kali etwas Protocatechusäure. — Nach Annahme der Verfasser scheint das Lutorcin identisch zu sein mit dem Cresorcin von Knecht. Pinner.

**Ueber das Verhalten der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoësäuren und der Anissäure bei der trockenen Destillation** von G. Goldschmidt und J. Herzig (*Monatshefte für Chem.* 3, 126—135). Bei der trockenen Destillation von anissaurem Kalk erhält man als Destillat neben Phenol bei 151—152° siedendes Anisol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>, und bei 46° schmelzenden, bei 255° siedenden Anissäuremethylether, während im Rückstande Salicylsäure und α-Oxyisophtalsäure sich finden. Paroxybenzoësaurer Kalk liefert als Destillat Phenol und eine geringe Menge eines bei 99° schmelzenden, in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers, der seinem Geruch nach das Diphenyloxyd der Parareihe zu sein scheint. Im Destillationsrückstande

finden sich ebenfalls salicylsaurer und  $\alpha$ -oxyisophthalsaurer Kalk. Salicylsaurer Kalk liefert bei der Destillation Phenol und eine geringe Menge bei  $80^{\circ}$  schmelzenden Diphenylenoxyds, im Rückstande nur (basisch) salicylsaurer Kalk. Endlich entsteht bei der Destillation von metoxybenzoesäurem Kalk fast lediglich Phenol und wenig Metoxybenzoesäure als Destillat (nur eine minimale Quantität einer schmierigen Substanz ist nicht in Kalilauge löslich), während im Rückstande neben unveränderter Metoxybenzoesäure Salicylsäure und, wie es scheint, Oxyphthalsäure und Oxyisophthalsäure sich finden.

Pinner.

**Ueber Derivate des Pyrocolls** von L. Ciamician und L. Danesi (*Gazz. chim.* 1882, 28—42). Durch Einwirkung von Brom auf Pyrocoll bei  $120^{\circ}$  entsteht neben dem Monobrompyrocoll (*diese Berichte* XV, 373) Dibrompyrocoll,  $C_{10}H_4Br_2N_2O_2$ , gelbe schwere Blättchen, welche sich in Aether kaum lösen und bei  $288$  bis  $290^{\circ}$  schmelzen. — Pyrocoll, mit dem zwölffachen Gewicht Phosphorpentachlorid 7 Stunden auf  $220^{\circ}$  erhitzt, liefert Perchlorpyrocoll,  $C_{10}Cl_6N_2O_2$ , welches aus heissem Eisessig in gelblichen Blättchen krystallisirt. In kaltem Eisessig und Aether ist es fast unlöslich, über  $320^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzbar. Ausserdem enthält das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Pyrocoll in Aether und Eisessig lösliche, farblose, nadelförmige Krystalle des trimetrischen Systems (im Original befinden sich krystallographische Details) von der Zusammensetzung  $C_{10}Cl_{10}N_2O$ , welche bei  $195$ — $197^{\circ}$  schmelzen. — Perchlorpyrocoll löst sich in kochender Natronlauge unter Bildung von in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslicher, in feinen Nadeln krystallisirender, bei  $150^{\circ}$  ohne Schmelzung sich zersetzender  $\alpha$ -Trichlorcarbopyrrolsäure,  $C_5Cl_3H_2NO_2 + H_2O$ , nach der Gleichung



Sie ist in Alkohol und Aether löslich, bildet ein leicht lösliches Silbersalz und ein schwer lösliches Bleisalz und färbt Eisenchlorurlösung roth. Ihr Barytsalz ist krystallisirt  $Ba(C_5Cl_3HNO_2)_2 + H_2O$  zusammengesetzt, und löslich in Alkohol und Wasser. — Perchlorpyrocoll mit 4 Theilen Phosphorpentachlorid auf  $250^{\circ}$  während 5 Stunden erhitzt, lieferte in Alkohol unlösliche, in Aether lösliche Krystalle von der Formel  $C_5Cl_7NO$  und dem Schmelzpunkt  $146$ — $147.5^{\circ}$ . Eine Dampfdichtebestimmung dieses Körpers war nicht ausführbar, weil derselbe sich nicht unzersetzt verflüchtigte. (Details über die dem monoklinen System angehörenden Krystalle siehe im Original.) Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt die Substanz Ammoniak, indem sich eine zerfliessliche Säure bildet. — Aus Pyrocoll entsteht durch Auflösen in kalter rauchender Salpetersäure und nachträgliches Erwärmen auf dem Wasserbade Dinitropyrocoll,  $C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$ , kleine, gelbe, mikroskopische Prismen oder Tafeln, welche sich sehr wenig in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in heissem Eisessig



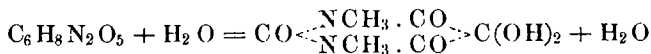
lösen und sich vor dem Schmelzen zersetzen. Durch kalte Natronlauge wird es in Mononitrocarbopyrrolsäure,  $C_5H_4N_2O_4 + H_2O$ , bei 144—146° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle, verwandelt, deren Ammoniumsalz,  $C_4H_3(NO_2)NCOONH_4$ , analysirt wurde.

Mylilius.

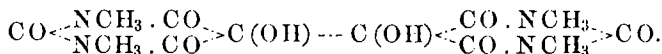
**Studien über Caffein und Theobromin** von Rich. Maly und Fr. Hinteregger (*Monatshefte f. Chem.* 3, 85—91). Durch Einwirkung von Brom auf Caffein hat O. Schultzen das Bromcaffein dargestellt. Verfasser haben nun das hierbei als Zwischenprodukt entstehende Caffeinbromid,  $C_8H_{10}N_4O_2Br_2$ , analysirt. Dasselbe bildet sich auf Zusatz von Brom zu einer Lösung von Caffein in Chloroform als orangerother Niederschlag, riecht schwach nach Brom, löst sich etwas in Wasser und wird durch Natronlauge sofort in Caffein zurückverwandelt. Ferner haben die Verfasser Brom bei Gegenwart von Wasser bei 100° auf Caffein einwirken lassen und hierbei stets neben Bromcaffein Oxydationsprodukte (Amalinsäure, Cholestrophan u. s. w.) erhalten. Das Bromcaffein selbst ist am besten in Aether und Chloroform löslich und wird durch Zinkstaub in Caffein zurückverwandelt.

Pinner.

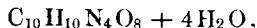
**Studien über Caffein und Theobromin** von Rich. Maly und Rud. Andreasch (*Monatshefte f. Chem.* 3, 92—110). In dieser vierten Abhandlung über den erwähnten Gegenstand wird zunächst die Einwirkung des Chlors auf Caffein, welche bereits von Rochleder ohne entscheidendes Resultat studirt worden ist, besprochen. Fügt man zu mit Salzsäure versetztem Caffein (5 g) allmählich so viel Kaliumchlorat als 2 Atomen O entspricht (1.9 g), indem man die Temperatur nicht über 50° steigen lässt, so entstehen Dimethylalloxan und das von Fischer auf anderem Wege gewonnene Apocaffein. Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, verjagt aus dem ätherischen Auszug den Aether (die letzten Reste im Vacuum), übergiesst den firnissartigen Rückstand mit etwas Wasser, wodurch innerhalb einer Stunde derselbe in einen Krystallbrei sich verwandelt, saugt ab und erhält im Krystallmehl das Apocaffein, in der Lösung das Dimethylalloxan, welches aus der Lösung beim Verdunsten derselben in sechsseitigen Tafeln anschießt. Das Dimethylalloxan lässt sich auch aus der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit durch eine concentrirte Lösung von Kaliumbisulfit abscheiden. Alsdann entsteht eine Verbindung von Dimethylalloxankaliumbisulfit,  $C_8H_6N_2O_4 \cdot KHSO_3$ , die leicht in warmem Wasser, kaum in Alkohol löslich ist, an der Luft und über Schwefelsäure sich oberflächlich rosenroth färbt und durch lösliche Silber- und Bleisalze, ebenso allmählich durch Säuren, nicht aber durch Basen zersetzt wird. Das freie Dimethylalloxan



krystallisirt in verwitternden sechsseitigen dicken Tafeln, färbt die Haut, ebenso Holz und Leinwand roth, giebt mit Eisensulfat und etwas Ammoniak intensive Indigfärbung, zersetzt sich schon bei 100° unter Aufblähen und Braunfärbung; löst sich kaum in Alkohol, gar nicht in Aether, vermag seinerseits in wässriger Lösung Eisenoxydhydrat und Kupferoxydhydrat zu lösen und verliert über Schwefelsäure sein Krystallwasser. Das so entstehende wasserfreie Dimethylalloxan ist ein gelbes, in Alkohol und Aether lösliches Pulver. — Das oben erwähnte Apocaffeïn,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5$ , liefert bei anhaltendem Kochen mit Wasser lediglich Caffursäure,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ . Fischer hat durch nicht so lang dauerndes Kochen hauptsächlich Hypocaffeïn,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ , neben Caffursäure erhalten. — Ferner haben die Verfasser die Amalinsäure, als deren Formel in den Lehrbüchern gewöhnlich  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$  angegeben ist, nochmals analysirt und übereinstimmend mit Rochleder ihre Zusammensetzung gleich  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$  gefunden. Sie ist Tetramethylalloxantin. Sie verliert bei 120° noch kein Wasser, geht durch Schwefelwasserstoff in Dimethyldialursäure,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ , über, welche ihrerseits an der Luft und durch Oxydationsmittel (analog der Dialursäure selbst) sich wieder zu Amalinsäure oxydirt und beim Vermischen ihrer Lösung mit Dimethylalloxan sofort die berechnete Menge Amalinsäure als Niederschlag liefert. Die Amalinsäure hat demnach die Constitution



Auch das Dimethylalloxan geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff zuerst in Amalinsäure, dann in Dimethyldialursäure über. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Amalinsäure in Kohlensäure und Dimethyloxamid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{O} = 2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{CO}_2$ . — Durch Einleiten von Chlor in in Wasser suspendirtes Theobromin wurde lediglich bei 147° schmelzende Methylparabansäure erhalten. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Theobromin Methylalloxan und Apotheobromin. Von dem ersteren wurde nur die Kaliumbisulfidverbindung,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_7\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ , analysirt. Das Apotheobromin ist in kaltem Wasser wenig löslich, entwickelt beim Kochen mit Wasser Kohlensäure und schmilzt bei 185°. Das Methylalloxan wird durch Schwefelwasserstoff reducirt zu Dimethylalloxantin,



welches aus heissem Wasser in irisirenden Blättchen krystallisirt, kaum in Alkohol und Aether löslich ist, bei 130° und beim Liegen an der Luft sich roth färbt und sich auch sonst ganz wie Amalinsäure, resp. Alloxantin verhält.

**Ueber die Constitution des Guajols** von J. Herzig (*Monatshefte für Chem.* 3, 118—125). Das bei der trockenen Destillation des Guajakharzes in reichlicher Menge auftretende, bei 118—121° siedende Guajol,  $C_5H_8O$ , verbindet sich, entgegen den Angaben früherer Forscher, leicht mit Natriumbisulfit zu einer krystallisirenden Verbindung, aus welcher das Guajol nicht durch Soda, wohl aber durch Barytwasser wieder regenerirt wird, so dass es auf diesem Wege von einer geringen Menge eines anderen Oels, dessen Natur nicht aufgeklärt werden konnte, befreit werden kann. Schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt sich das Guajol leicht und geht hierbei glatt in Tiglinsäure,  $C_5H_8O_2$ , über, so dass es als Aldehyd der Tiglinsäure aufgefasst werden muss. In der That zeigte es sich völlig identisch mit dem von Lieben und Zeisel (*diese Berichte* XIV, 932) durch Condensation eines Gemenges von Acet- und Propionaldehyd synthetisch dargestellten Aldehyd der Tiglinsäure. — Verfasser hat auch gefunden, dass das Guajacol, welches neben Pyroguajacin bei der trockenen Destillation der Guajakharzsaure auftritt (Hlasiwetz, *Ann.* 119, 277) in der Guajaconsäure präformirt enthalten sein muss, denn beim Erhitzen der letzteren mit Salzsäure auf 170—180° entsteht neben anderen Produkten Chlormethyl und Brenzcatechin.

Pinner.

**Ueber die Chlorirung des Camphers; Bildung von Dichlorcampher** von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 94, 730). Durch Einleiten von trockenem Chlorgas in Campher, der in einem Molekül absolutem Alkohol gelöst war, ist es Verfasser gelungen, einen krystallisirten Dichlorcampher darzustellen. Erhält man die Temperatur des bei der Reaktion sich erwärmenden Gemisches bei 80—90°, so gewinnt man schliesslich eine dicke Flüssigkeit, ein Gemenge von Chloral und Dichlorcampher. Durch Auswaschen mit heissem Wasser entfernt man das Chloral und durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus dem gleichen Volumen 93 procentigen Weingeistes und Abkühlen der Lösung durch eine Kältemischung gewinnt man den Dichlorcampher in voluminösen, weissen, schiefen Prismen, die in Wasser unlöslich sind, in Aetherdampf zerfliessen, in heissem Alkohol in allen Verhältnissen, in sehr kaltem Alkohol dagegen wenig löslich sind, eigenthümlich nach Chlor und Campher zugleich riechen, ein wenig scharf schmecken, bei 89° erweichen, bei 93° schmelzen und bei dieser Temperatur allmählich ohne Zersetzung sich verflüchtigen, bei 150° unter Salzsäureentwicklung sich schwärzen und schliesslich constant bei 263° kochen, indem sie eine farblose Flüssigkeit als Destillat liefern. Unter den gegebenen Bedingungen der Chlorirung scheint der Dichlorcampher das Endprodukt der Reaktion zu sein.

Pinner.

**Ueber einen Kohlensäureäther des Borneols** von Albert Haller (*Compt. rend.* 94, 86). Durch Einwirkung von Cyangas auf Borneol hat Verfasser früher ein Produkt erhalten, welches er damals

als Borneolcyanat bezeichnet hat, jetzt aber selbst als Borneolurethan anspricht<sup>1)</sup>). Neben diesem Urethan entsteht Borneolcarbonat,  $(C_{10}H_{17})_2CO_3$ , welches beim Ausziehen der Masse mit heissem Wasser, worin das Urethan sich löst, zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Das Carbonat bildet sechsseitige Tafeln oder leichte, weisse Blättchen, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, ist wenig in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform, Benzol löslich, schmilzt bei  $215^0$  und sublimirt unzersetzt, wird erst beim anhaltenden Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift und von Salpetersäure erst bei  $100^0$  unter Bildung eines leichten Oels angegriffen.

Pinner.

**Ueber das Terpin** von W. E. Walitzky (*Compt. rend.* 94, 90). Bringt man Terpin (10 g) mit mässig starker Schwefelsäure (30 g  $H_2SO_4$  und 30 g  $H_2O$ ) zusammen, so bildet sich ein Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{16}$ , Terpinen, der bei  $176.5-181.5^0$  siedet, das specifische Gewicht 0.93 bei  $0^0$  besitzt, optisch inaktiv ist, weder mit Salzsäure noch mit Brom krystallisirende Verbindungen liefert und durch anhaltendes Erhitzen sich polymerisirt. Gut gekühlte, gewöhnliche Salpetersäure, ebenso glasige Phosphorsäure bei  $50-80^0$  und Eisessig bei  $200^0$  erzeugen aus dem Terpin dasselbe Terpinen. Durch Phosphorpentachlorid wird das Terpin in flüssiges  $C_{10}H_{18}Cl_2$  verwandelt. Verfasser hat auch beobachtet, dass das Terpin bei  $100-107^0$  ohne zu schmelzen reichlich sublimirt.

Pinner.

**Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums** von A. Renard (*Compt. rend.* 94, 727). Die bei ca.  $150^0$  siedenden Antheile der Produkte der trockenen Destillation des Colophoniums bestehen nach Hrn. Renard aus einem Terpen,  $C_{10}H_{16}$ , und zwei Kohlenwasserstoffen  $C_{10}H_{18}$ . Nach anhaltendem Fraktioniren nämlich erhält man eine bei  $154-157^0$  siedende Flüssigkeit, welche nach links dreht, mit Salzsäure zum Theil sich verbindet, von Brom heftig angegriffen wird, beim anhaltenden Digeriren mit Salpetersäure ( $d = 1.2$ ) bei  $80^0$  sich löst und eine syrupöse, nicht krystallisirende Säure liefert, deren Bleisalz unlöslich ist, und endlich durch rauchende Schwefelsäure in Cymolsulfosäure übergeführt wird. Wird diese Flüssigkeit wiederholt mit  $\frac{1}{20}$  ihres Volums Schwefelsäure ( $d = 1.8$ ) 24 Stunden lang zusammen stehen gelassen, so erhält man schliesslich eine von der Säure nicht mehr angreifbare Flüssigkeit (7 pCt.), die bei  $149-152^0$  siedet, von Salzsäure gar nicht, von gewöhnlicher Salpetersäure erst beim Kochen angegriffen wird, mit Brom bei Belichtung unter Bromwasserstoffentwicklung reagirt und von rauchender Schwefel-

<sup>1)</sup> Referent hat schon in der ersten Besprechung der Verbindung dieselbe als Urethan bezeichnet, vergl. *diese Berichte* XIV, 2073.

räure langsam in eine Sulfosäure übergeführt wird, deren Baryumsalz nicht krystallisirt. Verfasser glaubt die geringe Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{18}$ , den er Decen nennt, dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass in dem bei  $154\text{--}157^{\circ}$  siedenden Gemenge ausser dem Terpen noch ein Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{18}$ , vorhanden ist, der durch die Schwefelsäure angegriffen wird. Behandelt man die ursprüngliche Flüssigkeit mit schwächerer Schwefelsäure ( $d = 1.75$ ), so erhält man ein Gemenge von Decen mit einem neuen Terpen, das mit Salzsäure ein Monochlorhydrat und mit Schwefelsäure ( $d = 1.8$ ) Cymolsulfosäure liefert.

Pinner.

**Ueber Suberon** von R. S. Dale und C. Schorlemmer (*Chem. societ.* 1881, I, 539. Dasselbe von A. Spiegel, *Ann. Chem.* 211, 117). Das durch Destillation der Suberinsäure mit Kalk gewonnene Suberon,  $C_7H_{12}O$  (*diese Berichte* XII, 2383) vereinigt sich mit nascirender Blausäure zu einem Cyanhydrin, einer farblosen Flüssigkeit, welche, mit concentrirter Salzsäure übergossen, neben zwei neutralen, nicht näher untersuchten Körpern die Suberylglycolsäure,  $C_7H_{12}.OH.CO_2H$ , liefert. Die letztere krystallisirt aus heissem Wasser in langen, platten Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Molekül aq. Wasserfrei schmilzt sie bei  $79\text{--}80^{\circ}$  (nach den *Annalen* 89 —  $90^{\circ}$ ) und verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen. Concentrirte Salzsäure ersetzt bei einer Temperatur von  $130^{\circ}$  die Hydroxylgruppe durch Chlor; die ölige, gechlorte Säure wird durch Alkali in Suberencarbonsäure,  $C_7H_{11}.CO_2H$ , Schmelzpunkt  $54^{\circ}$ , verwandelt. Diese nimmt bei der Behandlung mit Natriumamalgam 2 Atome H auf unter Bildung von Suberancarbonsäure,  $C_7H_{13}.CO_2H$ . Salpetersäure oxydirt die letztere zu einer Säure von der Formel  $C_8H_{12}O_4$  oder  $C_8H_{14}O_4$ , welche noch näher untersucht werden soll.

Schotten.

**Ueber die Thymolmilchsäuren** von S. Scichilone (*Gazz. chim.* 1882, 48 — 51). Die aus »synthetischem Thymol« und Chlorpropionsäure unter Beihilfe von Alkali dargestellte Thymolmilchsäure,  $C_3H_7.C_3H_5O_2.O.C_2H_4.COOH$ , krystallisirt in bei  $74^{\circ}$  schmelzenden, farblosen Prismen, welche sich in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösen. Die ebenso aus natürlichem Thymol erhaltene Säure schmilzt bei  $48^{\circ}$ .

Mylus.

**Die Studien von Giovanni Bizio über das Glycogen, durch ihn gegen Krukenberg und Bernard vertheidigt** (*Gazz. chim.* 1882, 42 — 47). Der in Polemik bestehende Inhalt lässt sich nicht kurz wieergeben.

Mylus.

**Ueber eine im Mehlkleister sich bildende, färbende Substanz** von Lecocq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 94, 562). Schon seit längerer Zeit hat Verfasser einen violetten Farbstoff isolirt, der durch

einen kleinen, auf feuchtem Mehlkleister sich häufig entwickelnden Organismus entsteht. Das Pigment befindet sich in grossen Zellen, die in der Nähe der Oberfläche des Kleisters leben. Für die Entwicklung dieses Organismus scheinen Essigdämpfe günstig zu wirken. Der Farbstoff besitzt in trockenem Zustande metallischen Reflex, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und in Aether mit blauvioletter Farbe löslich, liefert in alkoholischer Lösung ein nicht charakteristisches Spectrum und wird auf Zusatz von Salzsäure in dieser Lösung erst blau gefärbt, dann farblos, durch Natronlauge erst grün, dann gelb gefärbt.

Pinner.

**Ueber das ätherische Oel von Licari Kanali** von H. Morin (*Compt. rend.* 94, 733). Wie früher mitgetheilt (*diese Berichte* XIV, 1290), hat Verfasser aus dem Oel von *Licari Kanali* eine Verbindung  $C_{10}H_{18}O$  isolirt. Lässt man diese Verbindung mit gesättigter Salzsäure unter bisweiligem Schütteln einen Monat lang im Sonnenlicht stehen, so geht sie in das Chlorhydrat,  $C_{10}H_{18}Cl_2 = C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ , über, welches man durch Destillation mit Wasserdampf im Vacuum rein erhalten kann. Das Chlorhydrat ist eine farblose, in Wasser unlösliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.069 bei  $16^{\circ}$ , optisch indifferent, nicht unzersetzt destillirbar und liefert bei der Destillation mit Kalkhydrat das Terpen,  $C_{10}H_{16}$ , Licaren, welches seinerseits bei  $168-172^{\circ}$  siedet, bei  $18^{\circ}$  das specifische Gewicht 0.835 besitzt, optisch indifferent ist und durch wiederholte Destillation, namentlich aber durch Chlorzink u. s. w. sich leicht polymerisirt. Lässt man das Licariöl lange Zeit mit Alkohol und Salpetersäure zusammen stehen, so trübt sich die Flüssigkeit und man erhält schliesslich ein in Wasser unlösliches Oel, welches rechtsdrehend ist, während das Licariöl das polarisirte Licht nach links ablenkt. Pinner.

**Chemische Untersuchung der Blätter des Memecylon tinctorium** von Dragendorff (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1882, 232 bis 241). Die genannten, als Arzneimittel und Färbemittel benutzten Blätter enthalten, ausser den verbreiteten Pflanzenbestandtheilen, welche im Original ausführlich besprochen sind, einen glycosidartigen, gelben Farbstoff, welcher in absolutem Alkohol und in Wasser löslich und durch Bleiacetat fällbar ist.

Mylius.

**Chemische Untersuchung des Tanacetum vulgare** von O. Lepig (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1882, No. 8, 9, 10). Den Bitterstoff, Tanacetin, welchen frühere Forscher krystallisirt erhalten haben wollten, konnte der Verfasser nur als amorphe, braune Masse gewinnen, welche in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht löslich ist, durch Tannin aus wässriger Lösung gefällt wird, sich in concentrirter Schwefelsäure mit anfangs gelber, dann brauner, endlich blutrother Farbe löst und 61.46 pCt. C und 7.79 pCt. H enthält. San tonin wurde

nicht gefunden. Eine besondere »Tanacetsäure« existirt nicht, vielmehr enthält das blühende Kraut nur Aepfelsäure und andere allgemein verbreitete Säuren. — Der Gerbstoff, welcher Eisenoxydsalze grün färbt, liefert beim Kochen mit Säuren Catechin und enthält 34.83 pCt. C und 3.58 pCt. H. Die Blumen enthielten 1.49 pCt. ätherisches Oel, das Kraut nur 0.66 pCt. Andere quantitative Bestimmungen siehe im Original.

Mylius.

**Notiz über die Theorie der Formiate** von Maumené (*Compt. rend.* 94, 79). Verfasser sucht die von Riban beschriebenen Reaktionen der Formiate bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Wasser durch eigenthümliche Spekulationen zu erklären. Einen Auszug gestattet die Abhandlung nicht.

Pinner.

### Analytische Chemie.

**Methode zur schnellen Bestimmung der Gasdichte** von C. Chancel (*Compt. rend.* 94, 626). Die Methode, welche gestattet, aus dem specifischen Gewicht die Natur eines bei irgend einer chemischen Reaktion sich entwickelnden Gases zu erkennen, besteht darin, dass man das Gas nach dem Trocknen in ein (durch Zeichnung wiedergegebenes) ca. 200 ccm fassendes Gefäss leitet, dessen Volumen genau bekannt ist und das vor und nach dem Durchleiten des Gases gewogen wird. Aus der Differenz lässt sich dann leicht das Gewicht des Gases berechnen. Das Gefäss trägt einen hohlen, eingeschliffenen Stopfen, der in einer engen, mit Hahn versehenen Röhre endigt und der seitlich eine Bohrung besitzt, durch welche eine bis auf den Boden des Gefässes reichende Röhre hindurchgeht. Die in das Gefäss eingeschmolzene Zuleitungsröhre correspondirt mit dieser seitlichen Oeffnung des Stopfens, so dass durch Umdrehen des Stopfens und Schliessen des Hahns das Gefäss zur Wägung luftdicht verschlossen werden kann.

Pinner.

**Volumetrische Bestimmung des Quecksilbers mit Kaliumpermanganat** von A. Haswell (*Repert. d. anal. Chemie* 1882, Nr. 6, 84—87). Die Methode beruht darauf, dass Quecksilberchlorid in mässig erwärmter Lösung durch Zusatz von Eisenvitriol und Aetzkali und nachträgliches, starkes Ansäuern mit Schwefelsäure zu Quecksilberchlorür reducirt und nach der Oxydation des Eisenoxydulüberschusses durch Chamäleonlösung mit mässig concentrirter Zinnchloridlösung versetzt wird, worauf man das gefällte Quecksilberchlorür durch Permanganatlösung titriren kann. Dasselbe geht in lösliches Chlorid über, wobei die Vollendung der Oxydation an dem Stehenbleiben der Rosa-

farbe erkennbar ist. — Zur Ausführung der Methode wird die abgemessene Quecksilberchloridlösung mit abgemessener, auf Permanganat gestellter Eisenvitriollösung im Ueberschusse versetzt, mit Kalilauge stark übersättigt und die Fällung unter Umschwenken des Gefässes einige Stunden digerirt, hierauf mit mässig concentrirter Schwefelsäure im grossen Ueberschusse angesäuert und so lange geschüttelt, bis die verbleibende Fällung von Quecksilberchlorür rein weiss erscheint. Der Eisenoxydulüberschuss wird nun sofort durch die Permanganatlösung oxydirt; darauf setzt man einige Tropfen Zinnchloridlösung hinzu und titirt mit dem Chamäleon bis schwach Rosa, wobei die Flüssigkeit sich gegen Ende allmählich klärt. — Man könnte den Quecksilbergehalt auch aus dem Eisenoxydulüberschuss nach F. Mohr bestimmen, jedoch eignet sich dieses Verfahren mehr zur Controle des vom Verfasser angegebenen, da die Resultate leicht zu hoch ausfallen. Proskauer.

In *Aconitum paniculatum* haben C. L. Cleaver und M. W. Williams (*Pharm. Journ. trans.* 1882, 722) ein bitteres Alkaloid gefunden, von dem die Blüten 0.9 pCt., die Blätter 0.1 pCt. enthalten sollen. Mylius.

**Neue Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kartoffelknollen** von E. Schulze und E. Engster (*Landw. Versuchsstat.* XXVII, 357—375).

**Das Volumgewicht der Bromwasserstoffsäuren verschiedener Stärke** von Biel (*Pharm. Journ. trans.* 1882, 666 und *Pharm. Zeitschr. Russl.* 1882, 7). Der Verfasser hat die bisher unvollständigen und ungenauen Volumgewichtstafeln für Bromwasserstoff revidirt und giebt nun folgende Tabelle für Bromwasserstofflösung von 15°:

Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht
1	1.0082	26	1.219
2	1.0155	27	1.229
3	1.0230	28	1.239
4	1.0305	29	1.249
5	1.038	30	1.260
6	1.046	31	1.270
7	1.053	32	1.281
8	1.061	33	1.292
9	1.069	34	1.303
10	1.077	35	1.314
11	1.085	36	1.326
12	1.093	37	1.338
13	1.102	38	1.350
14	1.110	39	1.362
15	1.119	40	1.375
16	1.127	41	1.388



Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht
17	1.136	42	1.401
18	1.145	43	1.415
19	1.154	44	1.429
20	1.163	45	1.444
21	1.172	46	1.459
22	1.181	47	1.474
23	1.190	48	1.490
24	1.200	49	1.496
25	1.209	50	1.513

Mylius.

**Die Aufschliessung von Schwefelkies** empfiehlt G. Lunge (*Chem. Industr.* 1882, 77) nicht mit allzustarker Salpetersäure vorzunehmen, sondern mit einer solchen von 1.42 specifischem Gewicht unter Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Volumen starker Salzsäure. Die Salpetersäure von 1.48 Volumgewicht wirkt weit weniger energisch als dieses Gemisch.

**Die Anwendung des Acetolins bei der Bestimmung von freien und kohlen sauren Alkalien nebeneinander** empfiehlt Lunge auch nach wiederholter Prüfung, nur nicht zur Bestimmung von wenig Kohlensäure neben viel Aetznatron, weil in diesem Fall keine hinreichend genauen Resultate erhalten werden.

**Die Bestimmung des Ferrocyan nach der Hurter-Schaeppischen Methode** (vergl. *diese Berichte* XIV, 2845) ist nicht so genau wie früher angegeben, vielmehr liefert sie um 20 pCt. zu niedrige Resultate. Wenn man sie daher ihrer Einfachheit wegen anwenden will, so darf man den Titer der Kupferlösung nicht berechnen, sondern muss ihn durch Probiren mit Ferrocyankalium feststellen. Mylius.

**Ein neuer Apparat zur schnellen Bestimmung von Wasserstoff neben anderen Gasen in Generatorgasen** von Lunge (*Chemik. Zeitung* 1882, 262).

**Zur Abscheidung von Silber aus Legirungen** empfiehlt Solthien (*Arch. Pharm.* 20, 201) die Lösung in Salpetersäure mit Ammoniak stark zu übersättigen, zu filtriren und aus dem in das Filtrat übergegangenen Chlorsilber durch Kupfer metallisches Silber zu fällen. Mylius.

**Ueber das Vorkommen von Salicylsäure bei den Violaceen** von K. Mandelin (*Pharm. Journ. trans.* 1882, 627). Es wurden gefunden in *Viola syrtica* 0.0829 pCt., in *V. tricolor* 0.1103, *V. tricolor* (Gartenvarietät) 0.0597, *arvensis* 0.1441, *odorata* im Laub 0, im Rhizom Spuren, *palustris*, *canina*, *arenaria* Spuren, in *uliginosa*, *mirabilis*, *uniflora*, *floribunda*, *pinnatifida* keine freie Salicylsäure. Mylius.

**Quantitative Bestimmung des Chinins** von J. E. de Vry (*Pharm. Journ. trans.* 1882, 601). Im Gegensatz zu Christensen (*diese Berichte* XIV, 2315b), welcher behauptete, dafs die von de Vry

vorgeschlagene Bestimmung des Chinins als Herapathit ungenau sei, empfiehlt der Verfasser seine Methode aufs neue, mit einigen Modificationen, indem er sich auf seine sechsjährige Erfahrung stützt. Das von ihm angewendete Reagens wird dargestellt, indem man Chinoidiu im Wasserbad mit 2 Theilen Benzol auszieht, die so erhaltene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Flüssigkeit auf 2 Theile gelösten Chinoidins mit 1 Theil Jod und 2 Theilen Jodkalium unter fortwährendem Rühren versetzt, den entstehenden Niederschlag durch Erwärmen zum Zusammenballen bringt, wäscht, im Wasserbad bis zum Entweichen des Wassers erwärmt und 1 Theil des so erhaltenen Harzes mit 6 Theilen heissem Alkohol von 92—95 pCt. auszieht, den nach dem Erkalten vorhandenen Rückstand absondert, die alkoholische Lösung verdampft, den Rückstand in 5 Theilen kaltem Alkohol löst und filtrirt. Bei der Fällung der sauren Alkaloidlösung durch Jodlösung darf letztere nicht im Ueberschuss vorhanden sein, vielmehr muss die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit noch Basen enthalten. Mit dem so dargestellten Reagens werden Chininbestimmungen folgendermaassen ausgeführt: 1 g Chinin enthaltendes Alkaloidgemenge wird in 20 g Alkohol von 92—95 pCt. gelöst, welcher 1.5 pCt. Schwefelsäure enthält, 50 g Alkohol zugesetzt und sämtliches Chinin durch allmählichen Zusatz des Reagens mit der Vorsicht ausgefällt, dass sich das Reagens im mässigen Ueberschuss befindet. Letzteres ergibt sich daraus, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Der entstandene Niederschlag wird durch Erhitzen zum Kochen gelöst und nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte das Gewicht der gesammten Flüssigkeitsmenge bestimmt. Nachdem endlich der ausgeschiedene Herapathit gesammelt, mit alkoholischer Herapathitlösung gewaschen, nach dem Absaugen auf Filtrirpapier bei 100° getrocknet, gewogen und auf 100 Theile Mutterlauge um 0.125 g vermehrt ist, (Löslichkeit des Herapathit bei 16°) wird er mit einem Gehalt von 55.055 pCt. Chinin in Rechnung gebracht. Mylius.

**Methode zur Bestimmung des Gesamtgehaltes der Chinarinde an Alkaloiden** (*Pharm. Journ. trans.* 1882, 765). Im *Arch. Pharm.* 16, 85—87, hat Prollius eine Methode der Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinarinde veröffentlicht, welche durch de Vry folgendermaassen modificirt wird. 10 g Chinarindenpulver werden mit 200 g von einem Gemisch aus 88 Theilen Aether, 8 Theilen Alkohol und 4 Theilen Salmiakgeist bei gewöhnlicher Temperatur nur 1 Stunde lang unter Schütteln ausgezogen, ein aliquoter Theil der klar abgegossenen Flüssigkeit verdampft und der Rückstand als rohe Alkaloide gewogen. Diese werden in Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Alkali ausgefällt, mit Chloroform ausgeschüttelt und aus letzterem durch Verdampfen rein gewonnen.

Mylius.

**Die Prollius'sche Untersuchungsmethode für Chinarinden** behandelt auch J. Biehl (*Pharm. Zeitschr. Russl.* 1882, 249—257). Er empfiehlt dieselbe in wenig abweichender Modification. Man soll 20 g feines Rindenpulver mit 100 Theilen des im vorhergehenden Referat erwähnten Lösungsmittels 4 Stunden maceriren, von der erhaltenen rothen Lösung einen möglichst grossen aliquoten Theil durch Aetzkalk entfärben und 100 g der filtrirten Lösung verdunsten. Der Rückstand von rohen Alkaloiden wird wie oben durch Lösen in Säure, Filtration, Uebersättigen mit Alkali und Ausschütteln mit Chloroform gereinigt.

Mylius.

**Chemische Untersuchung von Stereocaulon vesuvianum** von M. Cappola (*Gazz. chim.* 1882, 19—29). Der Verfasser wiederholte seine Untersuchung des Stereocaulon vesuvianum im Anschluss an die Bemerkung von Paternó (*diese Berichte* XIII, 1878), dass die von ihm gefundene Bernsteinsäure (*diese Berichte* XIII, 878) ein Zersetzungsprodukt der von ihm übersehenen Atranorsäure sei. Er fand nun, dass er die Atranorsäure übersehen hat, weil sich dieselbe in der That bei seiner Behandlung der Flechte zersetzte. Beim Kochen alkalischer Lösungen der Atranorsäure und langem Aussetzen an die Luft bräunen sich dieselben unter Bildung eines braunen Harzes, allein Bernsteinsäure entsteht dabei nicht. Letztere muss daher ursprünglich in der Pflanze enthalten sein.

Mylius.

**Untersuchung der Mineralquelle Adelholzen in Oberbayern** von R. Kayser (*Repert. d. anal. Chemie* 1882, 97—98). Im Hektoliter Quellwasser wurden gefunden:

Freie und halbgebundene Kohlensäure	12.275 g
Kohlensaurer Kalk . . . . .	17.892 »
Kohlensaure Magnesia . . . . .	9.007 »
Kohlensaures Natron . . . . .	0.358 »
Chlornatrium . . . . .	1.989 »
Calciumsulfat . . . . .	1.325 »
Kieselsäure (SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	0.800 »
Eisenoxydul . . . . .	1.659 »
Manganoxydul . . . . .	0.400 »
Rubidiumoxyd . . . . .	0.264 »

Das Wasser besass eine schwach alkalische Reaktion. Charakteristisch für dasselbe ist das Vorkommen von Rubidium, von welchem Verfasser annimmt, dass derselben eine bestimmte physiologische Bedeutung zuzuschreiben sei.

Proskauer.

**Die Methoden der Weinuntersuchung, mit besonderer Berücksichtigung der Verfälschungen des Weines** von L. Roesler (*Mittheil. d. chem.-physiol. Versuchsstation Klosterneuburg bei Wien* 1882, 1—32). Verfasser bespricht die Methoden der Weinuntersuchung,

welche in der von ihm geleiteten Versuchsstation ausgeführt werden, aufs Eingehendste. Die quantitativen Bestimmungen erstrecken sich auf das specifische Gewicht, den Gehalt an Alkohol, Extrakt (wobei Verfasser empfiehlt, entweder bei 80°C. oder im Vacuum zu trocknen), die Bestimmung der freien Säure, des Weinstein, der Weinsäure, der Gerbsäure, Essigsäure, des Zuckers, Glycerins, der stickstoffhaltigen Substanzen, Asche, Aschenbestandtheile. Der zweite Theil der Arbeit umfasst die qualitativen Prüfungen, wobei Verfasser auf die Prüfung des Rothweines auf Farbstoffe, besonders auf Fuchsin, Orseille, Persio und rasanilinsulfosaures Natrium ausführlich unter Beigabe von Reaktionstabellen eingeht. Die qualitative Untersuchung erstreckt sich auch noch auf Kartoffel- oder Stärkezucker, Rohrzucker, Salicylsäure, schweflige Säure, Inosit, arsensaure Metalle. — Nach Verfasser kann ein Naturwein von einem Kunstwein durch den Nachweis des Inosits, welcher nur in ersterem enthalten ist, unterschieden werden. Man verfährt dabei folgendermaassen: ca.  $\frac{1}{2}$  L Wein versetzt man zuerst mit Bleizucker, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig, filtrirt abermals und zersetzt den Niederschlag in Wasser vertheilt mittelst Schwefelwasserstoff. Das Filtrat hiervon wird bis zur Syrupconsistenz verdunstet und mit dem vierfachen Volum absoluten Alkohols 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit werden die ausgeschiedenen bräunlichen Krystalle auf ein Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und die Lösung, nachdem sie mit Thierkohle entfärbt worden ist, im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wird mit einem Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt und weiter vorsichtig erwärmt, wodurch bei Anwesenheit von Inosit eine rosenrothe Färbung entsteht, die beim Erkalten verschwindet, beim abermaligen Erwärmen aber wieder zum Vorschein kommt. Proskauer.

**Die Methoden der Alkoholbestimmung in weingeistigen Flüssigkeiten** von B. Haas (*Mittheilung der chem.-physiol. Versuchsstation Klosterneuburg bei Wien* 1882, 35 — 96.) Die Arbeit lässt sich ihrer Vielseitigkeit halber nicht in einem Referate wiedergeben, es sei deshalb auf das Original verwiesen. Proskauer.

**Untersuchung mehrerer Moste verschiedener Abstammung, aus denselben dargestellter Weine und Kunstweine** von R. Kayser. Fortsetzung und Schluss. (*Repert. d. anal. Chemie* 1882, No. 5, 65 — 68 und No. 6, 81 — 83; vergl. *diese Berichte* XV, 739 bis 742.) Aus den Resultaten der ausgeführten Untersuchungen zieht Verfasser eine Anzahl von Schlüssen, von denen einige hier Erwähnung finden mögen.

Der Schwefelsäuregehalt der Weine ( $\text{SO}_3$ ) beträgt stets unter 0.02 g auf 100 ccm. Bei Rothweinen, welche nicht, oder doch nur in minimaler Menge geschwefelt werden können, ist ein Mehrgehalt

an  $\text{SO}_3$  auf Rechnung einer geschehenen Gipsung des Mostes zu setzen, dagegen kann derselbe bei Weissweinen sowohl durch das Gipsen, als auch durch das Schwefeln oder durch beide Operationen zugleich entstanden sein.

Was das Chaptalisiren anbetrifft, so ist dasselbe nach Verfasser nur dann nachweisbar, wenn mehr kohlenaurer Kalk zugesetzt worden war, als zur Sättigung der Weinsäure erforderlich, der dann in Lösung bleibend durch seine anormalen Mengen die Operation anzeigt. Der Gehalt an Phosphorsäure wird beim Chaptalisiren nicht verändert. Ein mit Geschick petiotisirter Wein kann nur in seltenen Fällen vom Analytiker als solcher mit Sicherheit erkannt werden, falls nicht etwa freie Weinsäure zugesetzt worden war, was nur bei übermässigem Petiotisiren der Fall zu sein braucht, dagegen lässt sich das Gallisiren mit Rohrzucker sicher und leicht nachweisen. Proskauer.

**Ueber die Bestimmung des Tannins und der Oenogallussäure im Wein** von F. Jean (*Compt. rend.* 94, 735). Die früher vom Verfasser angegebene Methode zur Bestimmung des Tannins und der Oenogallussäure neben einander wird dadurch vereinfacht, dass man den zum Syrup verdampften Wein mit gefällter Kieselsäure mischt, bei  $60-70^\circ$  völlig trocknet und dann den trockenen Rückstand mit Aether auszieht. Pinner.

**Ueber die Einwirkung des Elektromagneten auf verschiedene Mineralien und seine Anwendung behufs mechanischer Trennung derselben** von C. Dölter (*Monatsh. für Chem.* 3, 139—163). Verfasser hat die Anziehung des Elektromagneten bei verschiedener Stromstärke auf eine grössere Zahl eisenhaltiger Mineralien untersucht und glaubt als Resultat seiner Versuche den Satz aufstellen zu dürfen, dass der Elektromagnet in vielen Fällen erlaubt, aus einem gepulverten Mineralgemenge Mineralien zu isoliren, die sonst nicht rein zu erhalten sind, und dass er ferner zur Unterstützung der auf dem verschiedenen specifischen Gewicht beruhenden Trennungsmethode von Gesteinsgemengtheilen benutzt werden kann. Pinner.

---

## 212. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

E. Ernst in Halberstadt. Neuerungen in der Ammoniakgewinnung. (D. P. 17869 vom 8. Februar 1881.) Melasseschlempe wird durch Vermischen mit Schlempekohle, Torf, Sägespänen u. s. w. in eine consistente Masse gebracht. Die Bildung des Ammoniaks aus dem Stickstoff derselben geschieht durch Glühen in einem Ringofen von sechs Kammern. In der ersten Abtheilung wird unter der dop-