

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Ueber Schwefelstickstoff von Berthelot und Vieille (*Bull. soc. chim.* **37**, 388—390). Schwefelstickstoff, aus Ammoniak und Chlorschwefel (Fordos und Gélis) nach der Gleichung $4\text{NH}_3 + 3\text{S Cl} = 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{S}_2 + \text{NS}$ entstehend, kann ohne merkliche Veränderung mehrmals befeuchtet und bei 50° getrocknet werden. Er explodirt durch Stoss, aber weniger leicht als Knallquecksilber und Diazobenzolniträt, entzündet sich bei 207° und besitzt die Dichte 2.22 bei 15° . Die Explosionswärme ist: $\text{NS (fest)} = \text{N} + \text{S (fest)}$ bei constantem Volumen $+ 32.2$ Cal. 1 g Substanz gab 243 statt 242.1 ccm Gas. Die Bildungswärme ist also negativ: $\text{N} + \text{S} = \text{NS (fest)} \dots -32.2$ Cal. Explosionsversuche in geschlossenem Gefässe ergaben, dass Schwefelstickstoff nahezu denselben Druck wie Knallquecksilber bei gleicher Ladungsdichte ausübt.

Gabriel.

Ueber Photographieen des ultravioletten Spectrums der Elemente von W. N. Hartley (*Chem. Soc.* 1882, I, 45—49 und 84—85).

Ueber die Depression des Nullpunktes bei Quecksilberthermometern von J. M. Crafts (*Compt. rend.* **94**, 1298). Bekanntlich zeigt ein Thermometer, welches längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gelegen hat, nach dem Erhitzen eine Depression des Nullpunktes, deren Grösse von der Höhe der Temperatur, bis zu welcher man erhitzt hat, abhängt. Beim Erhitzen bis 100° sind die Depressionen nach Pernet proportional den Quadranten der Temperaturen. Verfasser giebt für diese Erscheinung folgende Erklärung: Das beim Blasen der Thermometerkugel zum Erweichen erhitzte Glas behält zum Theil die Verschiebung seiner Partikeln, eine Erscheinung, die wir in eklatanter Weise bei den Glathränen sehen; erhitzt man solches Glas wieder, so erlangen die Partikel grössere Beweglichkeit und können sich in mehr normaler Weise zusammenziehen und zwar in um so höherem Maasse, je mehr man der beim ersten Erhitzen erreichten Temperatur nahe kommt. In der That kann man eine

solche, wenn auch kleinere Verschiebung, die bei gewöhnlicher Temperatur bestehen bleibt und beim Wiedererhitzen verschwindet, beliebig hervorrufen. Erhitzt man z. B. das Quecksilber in einem Thermometer bis zum Kochen, so wird bei Bleiglas dadurch eine Depression des Nullpunktes um ca. 2° hervorgebracht, der Nullpunkt steigt in den ersten 6 Monaten um ca. 0.4 — 0.5° , selten in 10 Jahren mehr als 0.5° und bleibt dann stationär. Das Wiedersteigen des Nullpunkts vollendet sich um so schneller, je höher man nach der Depression das Thermometer wieder erhitzt. So brauchten Thermometer, welche 24 Stunden auf 306° erhitzt waren und dann bis zum Constantbleiben des Nullpunkts auf 218° erhalten wurden, 4 tägliches Erhitzen, dagegen ein 18 tägliches Erwärmen auf 100° , um die Erhebung des durch Erhitzen auf 218° gesunkenen Nullpunkts bis zur Constanz zu erreichen und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur einen Zeitraum von 6 Monaten bis zu zwei Jahren, um die durch Erwärmen auf 100° bewirkte Depression auszugleichen. Da die ganze Erscheinung auf einer sich immer mehr verlangsamenden Bewegung der Glaspartikeln beruht, so muss das Steigen des Nullpunkts um so schneller beendet sein, je näher die Temperatur, durch welche die Depression bewirkt worden ist, derjenigen liegt, bei welcher man das Thermometer hält, und wenn die Differenz zwischen den beiden Temperaturen beträchtlich mehr als 100° beträgt, so wird die Depression nicht wieder völlig ausgeglichen.

Finner.

Ueber die Anwendung verflüssigter Gase, besonders des Aethylens, zur Hervorbringung niedriger Temperaturen von L. Caillietet (*Compt. rend.* 94, 1224). Das Aethylen verflüssigt sich nach Versuchen des Verfassers durch den Druck von 60 Atmosphären bei $+10^{\circ}$, von 56 Atm. bei $+8^{\circ}$, von 50 Atm. bei $+4^{\circ}$, von 45 Atm. bei $+1^{\circ}$, sein absoluter Siedepunkt liegt bei ca. 13° , sein Kochpunkt bei etwa -105° (Stickstoffoxydul siedet bei -88°). Durch Construirung eines besonderen Apparats ist es Verfasser gelungen, das Aethylen zur Erzeugung dieser so sehr niederen Temperatur bei der Condensation des Sauerstoffs zu benutzen. Während durch plötzliches Abkühlen des Sauerstoffs auf -88° nur ein leichter Nebel zu beobachten war, der beim Zurückziehen des Kolbens sofort verschwand, entsteht beim Abkühlen des Sauerstoffs auf -105° ein heftiges, einige Zeit andauerndes Aufkochen, jedoch konnte auch in diesem Falle eine Flüssigkeitsschicht nicht wahrgenommen werden. Das Aethylen besitzt ausserdem die Annehmlichkeit, dass es flüssig und durchsichtig bleibt bei Temperaturen, bei denen Stickstoffoxydul und Kohlensäure fest und undurchsichtig werden. Mit seinem Apparate hofft Hr. Caillietet unter Anwendung von Gasen, die noch schwerer condensirbar sind als Aethylen, noch tiefer liegende Temperaturen hervorbringen zu können.

Finner.

Ueber die Verflüssigung des Ozons von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 94, 1249). Mit Hilfe des eben besprochenen Apparates von Cailletet haben die Verfasser Ozon direkt condensirt (durch einen Druck von 125 Atm. und beim Kochpunkt des Aethylens) und es in der That als tief indigblaue, selbst unter Atmosphärendruck nur langsam verdampfende Flüssigkeit erhalten.

Pinner.

Die Untersuchungen über Ozon von Mailfert (*Compt. rend.* 94, 1186) sind eine Fortsetzung der in Heft 8 S. 1186 besprochenen Arbeiten desselben Verfassers über die durch Ozon bewirkten Oxydationen. Schwefel, Selen, Tellur werden bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure u. s. w. übergeführt, die Metallsulfide entweder, wie die der Alkalien, der alkalischen Erden, des Zinks, Cadmiums, Kupfers, Antimons in die Sulfate, oder wie die von Mangan, Palladium, Blei in Schwefelsäure und die Superoxyde, oder wie das von Gold in Schwefelsäure und Metall verwandelt. Kobalt- und Nickelsulfid werden erst in Sulfate dann in Schwefelsäure und Peroxyde übergeführt und die Sulfide von Platin, Silber, Wismuth geben ebenfalls freie Säure. Schwefelquecksilber wird nur sehr langsam angegriffen. Von organischen Verbindungen geben Formen (?) und Aethylen Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure; Acetylen Kohlensäure und Ameisensäure; Amylen Kohlensäure, Buttersäure und Baldriansäure; Benzol und Toluol Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und wahrscheinlich andere Fettsäuren neben anderen nicht untersuchten Substanzen.

Pinner.

Ueber die Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser unter hohem Druck von S. Wroblewski (*Compt. rend.* 94, 1355). Verfasser hat folgendes Gesetz für die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser gefunden: Bei constanter Temperatur wächst der Sättigungscoefficient weit weniger schnell als der Druck; bei gleichem Druck wächst der Coefficient mit abnehmender Temperatur. Die Löslichkeit beträgt:

Druck in Atmosphären		S		S P	
P	bei 0°	bei 12.43°	bei 0°	bei 12.43°	
1	1.797	1.086	1.797	1.086	
5	8.65	5.15	1.730	1.030	
10	16.03	9.65	1.603	0.965	
15	21.95	13.63	1.463	0.909	
20	26.65	17.11	1.332	0.855	
25	30.55	20.31	1.222	0.812	
30	33.74	23.25	1.124	0.775	

Pinner.

Ein Verfahren zur Darstellung von Stickoxyd, NO, von D. Ewart Johnstone (*Chem. News* 45, 159). Verfasser stellt die

Behauptung auf, dass durch Erwärmen einer Lösung von 4 Theilen Rhodankalium und 1 Theil salpetersaurem Kobaltoxydul (vielleicht mit überschüssiger Säure zufällig stark überladener? d. Ref.) ein reichlicher Strom reinen Stickoxydgases sich entwickle. Als Illustration für die Denkweise des Verfassers sei das Bild, in welchem er seine Vorstellung von dieser Reaction gezeichnet hat, hier getreu wiedergegeben:



Schertel.

Ueber das Aequivalent des Kohlenstoffs, durch Verbrennen von Diamant bestimmt von H. E. Roscoe (*Compt. rend.* 94, 1180). Durch Verbrennen von Diamanten vom Cap, welche keine Spur Wasserstoff, dagegen geringe Spuren Asche enthielten, hat Hr. Roscoe in sechs miteinander absolut stimmenden Versuchen das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 11.97 (in den *Compt. rend.* steht in Folge eines Druckfehlers 11.07) gefunden, wenn O = 15.96, oder 12.002, wenn O = 16 angenommen wird.

Pinner.

Ueber die Zusammensetzung und das Aequivalentvolumen der Uebersalpetersäure von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 94, 1306). Aus der Contraction des Gases berechnen die Verfasser die Zusammensetzung der von ihnen früher beschriebenen Uebersalpetersäure zu NO_3 . Dieselbe erfüllt bei der Beobachtungstemperatur etwas mehr als 4 Volume.

Pinner.

Abscheidung des Galliums von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 94, 1154). Das Galliumoxyd wird von anderen Oxyden namentlich von Zinkoxyd, am besten durch Kupferoxydhydrat getrennt, und aus dem Niederschlag, der kein Zink enthält, kann alsdann das Kupfer leicht durch Schwefelwasserstoff entfernt werden, nur muss die Flüssigkeit stark sauer sein. Ebenso kann das Galliumoxyd von Zinkoxyd und von Eisenoxydul durch Kupferoxydul geschieden werden. Man reducirt die Flüssigkeit heiss mit fein vertheiltem Kupfer und setzt darauf Kupferoxydul in kleinem Ueberschuss hinzu, und da die Oxydation von etwas Eisenoxydul während der Filtration schwer zu vermeiden ist, wiederholt man die Operation mehrere Male. Die Verwendung von Kupfer und Kupferoxydul scheint auch zur Trennung von Thonerde und Eisenoxyd geeignet zu sein.

Pinner.

Abscheidung des Galliums von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 94, 1227). Verfasser hat die Empfindlichkeit der verschiedenen Methoden zur Abscheidung des Galliums mit einander verglichen. Durch Zink wird Gallium selbst bei Gegenwart vieler anderer Substanzen so vollständig abgeschieden, dass man $\frac{1}{6}$ mg aus 1 L Flüssigkeit mit Leichtigkeit wiedergewinnen kann; aber die Schwierigkeit, sich reines Zink zu verschaffen, macht die Anwendung

dieses Metalls fast unmöglich. Kupferoxydhydrat, ebenso ein Gemisch von Kupfer und Kupferoxydul zeigen dieselbe Schärfe. Schwefelarsen ist etwas weniger empfindlich, jedoch gewinnt man von $\frac{1}{6}$ mg Gallium in 1 L Flüssigkeit den grössten Theil wieder. Mangansulfid ist etwas weniger empfindlich als Schwefelarsen. Gelbes Blutlaugensalz fällt noch das Gallium bei einer Verdünnung von 1 : 200000. Durch Kochen einer galliumhaltigen Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Ammoniak erleidet man einen Verlust von 1—1.5 mg Gallium. Bei Zusatz von Calciumcarbonat und nachherigem Kochen der salzsauren Lösung des Gemenges von CaCO_3 und Ga_2O_3 mit Ammoniak ist der Verlust etwas grösser, ca. 1.5 mg pro Liter Flüssigkeit. Von den Alkalien, alkalischen Erden und von Magnesia trennt man Gallium, wenn es in nicht gar zu kleiner Menge vorhanden ist, durch Uebersättigen der salzsauren Lösung mit Ammoniak und Kochen der Flüssigkeit unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, bis Lackmuspapier schwach roth gefärbt wird. Das gefällte Galliumoxyd braucht alsdann nur gegläht werden. Geringe Spuren von Gallium scheidet man mit Kupferoxydhydrat aus heisser Lösung ab, nimmt den Niederschlag (Ga_2O_3 und CuO) in überschüssiger Salzsäure auf, entfernt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat auf ein kleines Volum ein und fällt das Gallium mit Ammoniak wie oben. — Von Thonerde und Chromoxyd trennt man Gallium am besten durch gelbes Blutlaugensalz in stark saurer Lösung ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ concentrirte Salzsäure auf 1 Theil Flüssigkeit), lässt, wenn nur geringe Mengen Gallium vorhanden sind, 1—2 Tage stehen, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, glüht ihn schwach und scheidet dann das Galliumoxyd vom Eisenoxyd. Geringe Spuren von Gallium scheidet man mit Schwefelarsen ab, d. h. man setzt arsenige Säure, Essigsäure und Ammoniumacetat hinzu und fällt mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird in Königswasser gelöst, die Lösung unter Zusatz von Salzsäure verdampft, die Arsensäure mit schwefliger Säure reducirt, mit mässig starker Salzsäure sehr verdünnt, durch Schwefelwasserstoff das Arsen entfernt und das Schwefelarsen mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Das Gallium bleibt in Lösung, die eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und gekocht wird.

Pinner.

Ueber einige Reaktionen des Quecksilberchlorids von H. Debray (*Compt. rend.* 94, 1222). Die bekannte Reducirbarkeit des Sublimats zu Calomel durch schweflige Säure hört selbst bei Kochtemperatur auf, wenn eine grössere Menge Kochsalz (20 Theile NaCl auf 1 Theil HgCl_2) zugegen ist, ferner verhält sich der durch Natronlauge in Sublimatlösung entstehende Niederschlag eigenthümlich bei Gegenwart von Alkalichlorid. Während in reiner Sublimatlösung auf allmählichen Zusatz von Lauge zuerst dunkel gefärbte Niederschläge (verschiedene Oxychloride des Quecksilbers) sich abscheiden, bis bei

überschüssig zugesetztem Alkali das gelbe Quecksilberoxyd entsteht, erscheinen bei Gegenwart von Kochsalz diese intermediären Produkte nicht, und ebenso scheidet sich, selbst nach überschüssig zugesetztem Alkali, das Quecksilberoxyd nicht sofort ab, sondern erst nach einigen Augenblicken und zwar von krystallinischem Aussehen. Dasselbe ist unter dem Mikroskop durchsichtig, dichter als das gewöhnliche gefällte Quecksilberoxyd und ist gelb bei der Bereitung in der Kälte, roth und zwar fast so gefärbt wie das auf trockenem Wege erhaltene, wenn es aus kochenden Lösungen gefällt wurde. In letzterem Falle wird es von trockenem Chlor eben so wenig angegriffen, wie das aus dem Nitrat gewonnene Oxyd, während das gelbe von Chlor zwar angegriffen wird, aber viel langsamer als das gewöhnliche gefällte Oxyd.

Pinner.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfatlösung in der Kälte von H. Baubigny (*Compt. rend.* 94, 1183): In Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Verhalten der Metalle der Zinkgruppe gegen Schwefelwasserstoff (vergl. das Referat im vorhergehenden Heft S. 1184) giebt Verfasser an, dass das Nickelsulfat beim Sättigen seiner Lösung mit Schwefelwasserstoff schon nach einer halben Stunde Schwefelnickel abzuscheiden beginnt, und dass nach 24 Stunden $\frac{9}{10}$ des Salzes zu Schwefelnickel zersetzt sind. Hierbei scheint die Concentration der Salzlösung (0.2 g—1.1 g Salz auf 140 g H_2O) ohne Einfluss zu sein. Setzt man dagegen zur Salzlösung nur so viel freie Schwefelsäure, als dem vierten Theil der in dem Salz enthaltenen Säure entspricht, so scheidet sich kein Schwefelnickel ab und auch hierbei kommt es nur auf das Verhältniss der Säure zum Metall, nicht auf die Verdünnung an, während, wie später gezeigt werden soll, beim Zink gerade umgekehrt das Verhältniss der freien Säure zum Wasser, nicht zum Metall die Abscheidung von Schwefelzink beeinflusst.

Pinner.

Einwirkung unlöslicher Metallsulfide auf eine Nickelsulfatlösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff von H. Baubigny (*Compt. rend.* 94, 1251). Durch seine früheren Versuche hat Verfasser nachgewiesen, dass eine Nickelsulfatlösung durch Schwefelwasserstoff zu $\frac{9}{10}$ unter Bildung von Schwefelnickel zersetzt, dass dagegen bei Gegenwart freier Schwefelsäure, selbst wenn diese nur $\frac{1}{4}$ Aeq. von dem Metall beträgt, keine Spur von Schwefelnickel entsteht. Folglich muss der unlösliche Körper (das entstandene Schwefelnickel) von Einfluss sein auf die gegenseitige Einwirkung der noch in Lösung befindlichen Verbindungen. Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung zu prüfen, hat Verfasser 1.1 g $NiSO_4$ in 140 ccm Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und nach mehreren Stunden den Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat zeigte nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff auch nach langem Stehen keine Trübung. Anderer-

seits wurde eine ebensolche Menge Nickelsulfat, als in dem besprochenen Filtrat blieb (0.73 g), in 140 g Wasser gelöst, soviel freie Schwefelsäure hinzugegeben, als dem zersetzten Nickelsulfat (0.37 g) entsprach, mit Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit gesättigt und der oben erwähnte Nickelsulfatniederschlag hinzugefügt. Nach drei Tagen war fast alles Nickelsulfat zersetzt und die Flüssigkeit enthielt nur noch 0.0655 g NiSO_4 . Jedoch zeigt nur das amorphe, nicht das krystallinische Schwefelnickel diese Eigenschaft. Setzt man statt Schwefelnickel Schwefelzink hinzu, so bleibt das Nickelsulfat völlig unzersetzt; dagegen befördert Schwefelkupfer in noch höherem Maasse wie Schwefelnickel die Zersetzung des Sulfats durch Schwefelwasserstoff. Verfasser macht auf die Consequenzen dieser Beobachtungen für die Analyse aufmerksam.

Pinner.

Ueber die Zersetzung der Bleisalze durch die Alkalien von A. Ditte (*Compt. rend.* 94, 1180). Auf Zusatz von Alkalien zu Bleisalzen entstehen meist zunächst basische Salze, die bisweilen ziemlich schwer durch das weiter hinzugeführte Alkali in Bleihydrat umgewandelt werden. So bildet sich bei allmählichem Zusatz von Kalilauge zu in Wasser vertheiltem Bleichlorid, indem die Flüssigkeit zunächst völlig neutral bleibt, eine weisse, die gesammte Flüssigkeit anfüllende, aus kleinen durchsichtigen Nadelsternen bestehende Krystallmasse, Bleioxychlorid $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$, welche bei weiterem Zusatz von Lauge sich schwach gelb färbt, indem sie sich nur zu sehr kleinem Theil zersetzt, während die Flüssigkeit alkalische Reaktion annimmt und eine entsprechende Menge Oxychlorid einfach löst, bis bei genügendem Gehalt der Lösung an Alkali vollständige Zersetzung und Bildung von Bleioxyd eintritt. Umgekehrt entsteht, wenn man Bleihydrat mit Kaliumchloridlösung übergiesst, dasselbe Oxychlorid, bis der Gehalt der Lösung an freiem Alkali gross genug geworden ist, um ein Gleichgewicht zwischen der Bildung von Oxychlorid und der Zersetzbarkeit des letzteren durch das Alkali eintreten zu lassen. Dieses Bleioxychlorid ist übrigens lichtempfindlich und färbt sich oberflächlich tief braunroth. Wie das Bleichlorid verhält sich Bleijodid. Ebenso erhält man auf analoge Weise aus den Sauerstoffsalzen des Bleies basische Salze. So liefert Bleinitrat auf Zusatz von Ammoniak eine Reihe basischer Salze, von denen eins, $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH}$, in kleinen glänzenden Octaëdern erhalten wird, wenn man den durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak aus Bleinitrat erhaltenen Niederschlag mehrere Monate in reinem Wasser vertheilt stehen lässt. Das Salz $\text{Pb}(\text{NO}_3)\text{OH}$ hat bei 0° das specifische Gewicht 5.93, während Bleinitrat die Dichte 4.3 besitzt. Kalilauge erzeugt in Bleinitratlösung zunächst einen weissen Niederschlag $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{PbO}$, der erst durch concentrirtere Lauge zersetzt wird. Schliesslich entsteht aus allen diesen basischen Salzen anhydriertes Bleioxyd.

Pinner.

Einwirkung der Kalilauge auf Bleioxyd von A. Ditte (*Compt. rend.* 94, 1310). Die bekannte Erscheinung, dass eine Lösung von Bleihydrat in Kalilauge beim Kochen Bleioxyd giebt, hat Verfasser näher untersucht. Auf allmählichen Zusatz von Kali zu in Wasser vertheiltem Bleihydrat löst sich zunächst eine der Menge des Kalis proportionale Quantität Bleihydrat (bei 25° so lange bis 200 g Kali auf 1000 H₂O vorhanden sind), dann verringert sich zunächst die Löslichkeit ein wenig, um wieder zu steigen, bis 400 g Kali auf 1000 H₂O kommen; zu gleicher Zeit verwandelt sich das amorphe Bleihydrat in glänzende Krystalle, welche aus 2PbO.Pb(OH)₂ bestehen. Bei weiterem Kalizusatz vermindert sich die Löslichkeit plötzlich, um dann wieder zu steigen. Hierbei findet die Umwandlung des Hydrats in Bleioxyd statt. Das Bleioxyd selbst ist je nach der Weise, wie es aus der alkalischen Flüssigkeit sich bildet, im Aussehen u. s. w. ziemlich verschieden. Erhitzt man eine ca. 13procentige Kalilauge mit Bleihydrat, so erhält man voluminöse, grünlich gelbe Blättchen (d = 9.1699), eine 23procentige Lauge giebt schwefelgelbe, glänzende Krystalle (d = 9.2089), eine 30procentige Lauge beim Erkalten compacte, bräunlich gelbe Nadeln (d = 9.8835). Eine 40procentige Lauge verwandelt das Bleihydrat bei 20° allmählich in grünlich graue, glänzende Blättchen von Oxyd (d = 9.5605); eine heisse, mit Bleioxyd gesättigte, 18.5procentige Lauge giebt beim Erkalten lange, glänzende, tief grüne, fast schwarze Nadeln (d = 9.4223). Endlich liefert gesättigte Kalilauge beim Kochen mit Bleihydrat tief rosafarbene Blättchen, die in ihrer Krystallform sich wesentlich von den bisher erwähnten Krystallen unterscheiden und erst nach starkem Erhitzen beim Erkalten gelb werden (d = 9.3757). Das Bleioxyd tritt demnach dimorph auf.

Pinner.

Beiträge zur Chemie der Ceriumverbindungen von W. N. Hartley (*Chem. Soc.* 1882, 202). Eine empfindliche Reaktion auf Cer erhält man, wenn man zur neutralen oder schwach sauren Lösung eine Lösung von essigsauerm Ammon und etwas Wasserstoffhyperoxyd fügt. Bei Anwesenheit von viel Cer entsteht sofort eine rothbraune, rasch dunkelnde Färbung und durch starkes Schütteln gelatinirt die Lösung (durch Bildung von essigsauerm, vielleicht Erks basisch essigsauerm, Ceroxyd); bei geringem Cergehalte wird die Lösung gelb, ohne dass ein Niederschlag sich zeigt. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich die Reaktion nicht, da die Fällung sehr unvollständig geschieht und auch Didym, wenn in grösseren Mengen anwesend, eine grauweisse Fällung liefert. 1 Theil Cerium in 100000 Theilen Wasser giebt noch einen Niederschlag — Phosphorsaures Ceroxydul. Mit Salzsäure angesäuertes phosphorsaures Natron erzeugt in salpetersaurem Ceroxydul, dem eine geringe Menge schwefliger Säure zugefügt

ist, einen lichten Niederschlag, welcher durch gelindes Erwärmen sich gut absetzt und über Schwefelsäure im Vacuum zu einer harten, porcellanartigen Masse von fast muschligem Bruche und glänzender Oberfläche eintrocknet. Durch Glühen wird das Phosphat selbst in starken Säuren so gut wie unlöslich, erfährt aber keine Oxydation zu Ceroydsalz. Verfasser giebt demselben die Formel $C_2O_3, P_2O_5, 4H_2O$ und erklärt es für identisch mit dem von Jolin (*Soc. chin.* (2) 21, 540) beschriebenen Phosphate. — Phosphorsaures Ceroyd. Wird eine mit Salpetersäure angesäuerte, zur vollständigen Fällung ungenügende Lösung von Natronphosphat zu einer Lösung von salpetersaurem Ceroyd gegeben, so erhält man einen Niederschlag, welcher durch mehrmonatliches Stehen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure zu einer durchscheinenden, dunkel ambrafarbigem, spröden Masse eintrocknet und ein kanariengelbes Pulver liefert. Die Analyse ergab 29.77 H_2O , 43.55 CeO_2 , 27.14 P_2O_5 , woraus sich die Formel $(CeO_2)_4(P_2O_5)_3, 26H_2O$ oder $Ce_4H_2(PO_4)_6, 25H_2O$ berechnet. Wurde mit neutralem oder mit Schwefelsäure angesäuertem, überschüssigem Natronphosphat gefällt, so entstanden Niederschläge von abweichender, aber keine chemischen Individuen darstellender Zusammensetzung.

Schertel.

Ueber Pentathionsäure von Watson Smith und T. Takamatsu (*Chem. Soc.* 1882, 162—167). Die Verfasser wenden sich zunächst wider die Einwürfe, welche gegen einige Angaben ihrer ersten Publikation (*Annalen* 297, 68) erhoben worden sind. Das von Th. Curtius (*diese Berichte* XIV, 2235) beobachtete Zerfallen einer Lösung von Pentathionsäure in Schwefel und tetrathionsaures Salz bei Neutralisation mit kohlensaurem Baryt fanden sie bestätigt. Wurde eine Pentathionsäurelösung von bekanntem Gehalte durch verdünnte Kalilauge genau neutralisirt, so wurde entsprechend den Angaben von Stintl und Morawski (*diese Berichte* XII, 2018) nur tetrathionsaures Salz und Schwefel gebildet; wurde nun eine weitere Menge Kali zugefügt, so fand reichliche Schwefelabscheidung statt und in Lösung befanden sich nur schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz, aber kein Sulfid, entgegen der von beiden letzteren Forschern aufgestellten Behauptung. Diese zweite Zersetzung erfolgt nicht durch direkte Wirkung des Kali's auf Tetrathionsäure, welche bei Ueberschuss von Kali beständig ist, sondern durch die Reaktion zwischen Tetrathionsäure und dem aus abgeschiedenem Schwefel und überschüssigem Kali entstandenen Kaliumsulfid: $K_2S_4O_6 + K_2S = 2K_2S_2O_3 + S$. Die Verfasser halten danach fest an der Richtigkeit der von ihnen aufgestellten Gleichung für die Zersetzung von Pentathionsäure bei Uebersättigung mit Alkali: $2K_2S_5O_6 + 8KHO = 3S + 3K_2SO_3 + 2K_2S_2O_3$, und erklären sich auch gegen die von Curtius als Zwischenstufe angenommene Bildung von tetrathionsaurem Salz, weil die Existenz desselben un-

möglich ist, wo Schwefel im Entstehungszustande mit einem Alkalihydrat zusammentrifft.

Schertel.

Ueber die Wirkung von Natronhydrat und Natroncarbonat auf Feldspathe und Wollastonit von Walter Flight (*Chem. Soc.* 1882, 159—161). Adular vom St. Gotthard, sibirischer Mikroklin und Albit wurden 25 Stunden bei 100° in concentrirter Lösung der 3½fachen Menge Natronhydrat behandelt und dadurch vom Adular 35.688 pCt., vom Mikroklin 17.588 pCt., vom Albit 23.100 pCt. gelöst; wurde nur die gleiche Menge Natron angewendet, so betrug die Menge des gelösten Minerals 14.693 pCt., beziehentlich 7.453 und 9.472 pCt. Beim Adular war das Verhältniss der gelösten Kieselsäure zur gelösten Thonerde nicht gleich demjenigen, in welchem die beiden im Minerale enthalten sind und zwar ging mehr Kieselsäure in Lösung. Die 4½fache Menge kohlen-sauren Natrons in stärkster Concentration vermochte in 24 Stunden nur 1.785 pCt. des Adulars löslich zu machen. Wollastonit aus Schweden gab in 22 Stunden an die dreifache Menge Natron in concentrirter Lösung bei 100° C. 32.059 pCt. ab und zwar Kalk und Kieselsäure im gleichem Verhältnisse wie im Minerale.

Schertel.

Chemische Untersuchung über einige Phosphate von Ermenegildo Rotondi (*Annali di Chimica* LXXIV, 129—146). Gerland hat angegeben, dass eine Lösung von dreibasisch phosphorsaurem Kalk, rasch zum Sieden erhitzt, hexagonale Krystalle der Verbindung $\text{Ca}_3 \cdot \text{O}_6 \cdot (\text{PO})_2$, SO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ ausscheide (*J. B.* 1870, 312; 1871, 280). Nach den Versuchen des Verfassers ist die Ausscheidung ein Gemenge des zweibasischen Phosphates mit schwefligsaurem Kalk, entstanden nach Austreibung der freien schwefligen Säure durch Reaktion der in Lösung befindlichen sauren Salze:



Auch der Behauptung Gerland's, dass dreibasisch phosphorsaure Magnesia ohne Zersetzung von schwefliger Säure gelöst werde, wird die Beobachtung entgegengestellt, dass durch Eindampfen solcher Lösung auf dem Wasserbade ein Rückstand von der Zusammensetzung:



erhalten werde. Dreibasisch phosphorsaurer Baryt in wenig Wasser suspendirt, mit schwefligsaurem Gas behandelt, giebt Baryumsulfit und eine Lösung von drittelgesättigtem Baryumphosphat. Ebenso verhält sich Bleiphosphat. — Von Merle war der Vorschlag ausgegangen, das Ammoniak der Gaswasser, urinöser und anderer Flüssigkeiten durch saures Magnesiumphosphat, erhalten durch Einwirkung von Magnesiumsulfat auf saures Kalkphosphat, aus der Lösung niederzuschlagen. Verfasser untersuchte die hierbei wichtigen Reaktionen.

Dreibasisch phosphorsaure Magnesia mit Lösungen von Ammoniak oder Ammoniaksalzen behandelt, bildet Ammoniummagnesiumphosphat und Magnesiahydrat oder das entsprechende Magnesiumsalz; dagegen giebt Ammoniummagnesiumphosphat in Berührung mit Wasser und Magnesiumoxyd allmählich Ammoniak frei. Zweidrittel phosphorsaure Magnesia entzieht den Ammoniaksalzen selbst der stärksten Säuren Ammoniak und setzt die Säure in Freiheit. Das drittelgesättigte Magnesiumphosphat vermag selbst bei Anwesenheit von Magnesiumsalzen nur die Hälfte des in Lösung befindlichen freien oder kohlen sauren Ammoniaks zu binden, während es das an andere Säuren gebundene völlig verloren gehen lässt. Neutralisirt man von Zeit zu Zeit mit Kalk, so wird durch die Reaktion des Chlorcalciums auf das Ammoniummagnesiumphosphat dreibasich phosphorsaurer Kalk gebildet und Chlorammonium in Lösung gebracht. Merle hatte das drittelgesättigte Magnesiumphosphat für die Bindung des Ammoniaks vorgeschlagen. Damit können nur mangelhafte Erfolge erzielt werden. Verfasser empfiehlt zur Bindung des freien oder kohlen sauren Ammons das zweidrittelgesättigte Phosphat, welches durch Behandeln des sauren Phosphats mit Magnesit erhalten wird, und welchem calcinirter Magnesit zugegeben werden soll, wenn es gilt, das Ammoniak der Verbindung mit stärkeren Säuren zu entziehen. (Siehe auch Schlösing: Industrie de la magnésie, *Compt. rend.* **93**, 156, 215.) Schertel.

Ueber neue Kohlenstoffsiliciumverbindungen von Alb. Colson (*Compt. rend.* **94**, 1316). Durch Erhitzen von Silicium (in 2 Porcellanschiffchen) im Wasserstoffstrom, der bei 50—60° mit Benzoldampf gesättigt war, erhielt Verfasser im ersten Schiffchen eine schwarze Substanz, die ausser aus Kohle aus SiC_2 bestand, während im zweiten Schiffchen eine weisslich graue Substanz sich gebildet hatte, welche mehr Sauerstoff enthielt, als der Verbindung SiCO_2 entspricht. Ferner erhielt Verfasser durch Glühen von Silicium mit Kienruss im Kohletiegel einen Körper $\text{Si}_2\text{C}_3\text{O}_2$, durch Glühen von Eisendraht mit Kieselsäure und Kienruss einen Körper $\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{C}$. Pinner.

Ueber den Dimorphismus der Zinnsäure von Michel Lévy und L. Bourgeois (*Compt. rend.* **94**, 1365). Wie früher vom Zirkon haben die Verfasser jetzt vom Zinndioxyd nachgewiesen, dass es beim heftigen Schmelzen mit Soda auch in hexagonalen Lamellen erhalten werden kann, also wie das Zirkon dimorph ist. Pinner.

Das Vorkommen von Lithion und Borsäure in ziemlich erheblichen Mengen im Wasser des todten Meeres ist von Dieulafait (*Compt. rend.* **94**, 1352) nachgewiesen worden. Pinner.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Amphibole von Fritz Berwerth (*Monatsh. für Chem.* **3**, 273 — 307). Es werden neue Analysen von Strahlstein, Tremolith, Arfvedsonit und einigen

Thonerdehornblenden mitgetheilt. In den thonerdefreien Amphibolen hat Verfasser Talk einschlüsse aufgefunden, während in den untersuchten Thonerdehornblende-Krystallen unter dem Mikroskop Glimmer einschlüsse entdeckt wurden.

Pinner.

Der Verbindungszustand des Schwefels in der Steinkohle und das Verhalten desselben beim Verkoken von Thomas M. Drown (*Americ. Chem. Journ.* 4, 8—16). Die Arbeit, welche sich theilweise an eine frühere Publikation des Verfassers (*diese Berichte* XIV, 694) anschliesst, ist zu einem Auszuge nicht geeignet.

Schertel.

Wirkung von Holzkohle auf eine Lösung von Goldchlorid von George A. König (*Chem. News* 45, 215). Die Thatsache, dass aus Goldlösungen beim Filtriren über Holzkohle das Gold ausgefällt wird, ist Gegenstand eines amerikanischen Patentes. Zur Erforschung des Vorganges wurde grobes Kohlenpulver, nachdem es durch Behandeln mit Salzsäure und Flusssäure von anorganischen Bestandtheilen befreit und eine Stunde auf volle Rothgluth erhitzt war, zur Austreibung der Gase 30 Minuten mit Wasser gekocht, mit einer abgemessenen Menge Goldchloridlösung in Berührung gebracht und nach vollendeter Fällung die durch die Reaktion entbundene Kohlensäure bestimmt. Die Menge derselben entsprach nur etwa einem Zwanzigstel des gefällten Goldes. Die einzelnen Kohlenstückchen zeigten theils einen glänzenden, zusammenhängenden, theils einen matten, porösen Ueberzug von Gold, während auf anderen kein Gold niedergeschlagen war. Ausgeglühter Lampenruss zeigte sich weit unwirksamer als Holzkohle. (Es braucht an dieser Stelle kaum darauf hingewiesen zu werden, dass durch das Verfahren des Verfassers die Kohle weder von Wasserstoff, noch von eingeschlossenen Gasen befreit werden konnte.)

Schertel.

Ueber die Absorption flüchtiger Stoffe mit Hilfe höherer Temperatur von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 94, 1187). Es ist allgemein bekannt, dass salzsäurehaltige Luft nach dem Durchleiten durch Ammoniak stets beim Austritt aus der Flüssigkeit Salmiaknebel enthält, dass demnach der entstandene Salmiak sich in der Flüssigkeit nicht völlig löst. Diese Thatsache suchte Verfasser dadurch zu erklären, dass flüchtige, in einem Gase suspendirte, feste oder flüssige Stoffe auch bei feinsten Vertheilung zu geringe Beweglichkeit besitzen, um beim Durchgang durch ein Absorptionsmittel mit diesem leicht in Berührung kommen zu können, dass dieselben nur, wenn sie selbst gasförmig sind, diese leichte Beweglichkeit erlangen. Er hat daher die Absorption solcher Stoffe durch Erhitzen mit Erfolg zu bewerkstelligen gesucht. Leitet man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure beladene Luft über Steinsalz, so ist die entweichende

Salzsäure stets schwefelsäurehaltig, erhitzt man aber die das Steinsalz enthaltende Röhre auf 350^o, so enthält die entweichende Salzsäure keine Spur von Schwefelsäure; ferner wird salzsäurehaltige Luft, die eine feuchte Colonne passirt, erst dann von der Salzsäure völlig befreit, wenn die Colonne von Wasserdampf umspült wird; endlich wird mit Ammoniumcarbonat geschwängerte Luft beim Passiren einer auf 100^o erwärmten und Schwefelsäure enthaltenden Cokecolonne völlig ammoniakfrei. Verfasser macht auf die Wichtigkeit dieser Beobachtungen für die Industrie (bei der Absorption von Salzsäure, Ammoniumcarbonat u. s. w.) aufmerksam.

Pinner.

Organische Chemie.

Reduktionsversuche in der Anthrachinonreihe von C. Liebermann (*Ann.* 212, 1—121). Die Abhandlung ist im Wesentlichen eine Zusammenfassung der in den *Berichten* IX—XIV publicirten Mittheilungen des Verfassers.

Pinner.

Ueber Diazobenzolnitrat von Berthelot und Vieille (*Bull. soc. chim.* 37, 385—388) ist bereits in *diesen Berichten* XIV, 1388 mitgetheilt.

Gabriel

Zur Chemie der Bastfasern von C. F. Cross und E. J. Bevan. (*Chem. Soc.* 1882, I, 90; siehe *diese Berichte* XIII, 1998 und XIV, 2250.

Ueber Oxalsäure von J. L. Péter (*Monit. scientif.* 1882, 474—476). Wasserfreie Oxalsäure $C_2H_2O_4$, zu erhalten, schmilzt man die krystallisirte, $2H_2O$ haltende Säure in einem Kolben bis der grösste Theil des Krystallwassers entwichen ist und die Masse wieder fest zu werden beginnt, und trocknet alsdann durch 2—3 stündiges Erhitzen auf 145—150^o. Der Rückstand wird in 2.5 Theilen beinahe siedenden Eisessigs unter Umschütteln gelöst — stärkeres und andauerndes Erhitzen zersetzt einen Theil der Oxalsäure in CO , CO_2 und H_2O , dabei geht ein anderer in das Hydrat zurück — filtrirt, lässt in verstopftem Gefäss erkalten und trocknet über Schwefelsäure oder bei 120^o die ausgeschiedenen, abgesogenen Krystalle, welche die von Villiers, (*diese Berichte* XIII, 1030) angegebenen Eigenschaften aufweisen. Aus 500 g krystallisirter, lassen sich auf diese Weise 150 bis 158 g wasserfreier Säure bereiten. Eisessig löst in der Hitze ca. 40, in der Kälte 10—12 pCt. der letzteren. Lässt man eine Lösung von wasserfreier und wasserhaltiger Oxalsäure in heissem Eisessig erkalten, so enthalten die ersten Anschüsse die wasserfreie Substanz. — Um reine, krystallisirt, wasserhaltige Oxalsäure zu

bereiten soll man nach dem Verfasser ein Gemisch gleicher Theile Oxal-, Schwefelsäure und Alkohol destilliren, das aus Aether, Alkohol und Oxalsäureäther bestehende Destillat mit Salzsäuregas, bis dessen Geruch auftritt, sättigen und darnach den Alkohol und die Aether durch Erhitzen bis auf 110° von der abgeschiedenen Oxalsäure vertreiben, alsdann letztere nochmals umkrystallisiren. Die Reinigung der Oxalsäure durch Uebertreiben mit Wasserdampf erwies sich bei der geringen Flüchtigkeit der Säure unausführbar: so enthielten z. B. 100 g Destillat nur 0.15 g Säure; bei Anwendung überhitzten Wasserdampfes (115°) waren 0.64 g, bei $125-130^{\circ}$ 1.52 g Säure in 100 g Destillat enthalten und dabei im letzteren Fall ca. 49 pCt. der Oxalsäure zersetzt worden.

Gabriel.

Ueber Knallquecksilber von E. Carstanjen und A. Ehrenberg (*Journ. pract. Chem.* N. F. 25, 232). Beim Eintragen von Knallquecksilber in erwärmte concentrirte Salzsäure entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure und wenig Blausäure, salzsaures Hydroxylamin, aber keine Spur von Salmiak. 50 g Knallquecksilber lieferten 16.5 g salzsaures Hydroxylamin. Es ist also auch ein Theil des vom Cyan herrührenden Stickstoffs zur Hydroxylaminbildung verwendet worden; denn trüge allein die Nitrogruppe zur Hydroxylaminbildung bei, so hätten von letzterem nur 12.2 g erhalten werden können. Bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure tritt neben Hydroxylamin stets Ammoniak auf. Schwefelsäure (1:5) bewirkt gleichfalls die Bildung von Hydroxylamin und Ammoniak; ausserdem entstehen hier Kohlensäure und wie schon von Howard beobachtet wurde, Oxalsäure. Mit der Untersuchung des Verhaltens des Knallquecksilbers zu anderen Säuren, zumal Rhodanwasserstoffsäure und Blausäure, ferner zu Sulfoharnstoff sind die Verfasser noch beschäftigt. Wird Knallquecksilber mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, so resultirt eine alkalische Lösung, aus der sich beim Eindampfen ein Salz ausscheidet, welches noch nicht mit Sicherheit als Knallnatrium erkannt werden konnte. Die Lösung enthält kein Cyannatrium und enthält noch die Nitrogruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, da sie die Nitrolsäurereaktion zeigt. Ammoniak entsteht selbst nicht beim Eindampfen der Lösung. Bei Behandlung der Lösung mit Zinkstaub entwickelt sich Ammoniak und Methyamin. Ein Versuch, das Quecksilber im Knallquecksilber mittels Jodäthyl durch Aethyl zu ersetzen, führte zu keinem Resultat; die Einführung von Kohlenwasserstoffen soll aber noch auf anderem Wege versucht werden.

Schotten.

Versuch einer Bestimmung des Reaktionswerthes der Componenten der Säuren (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 114). Von den Alkoholen (*diese Berichte* XIV, 2818) zu den Säuren über-

gehend, weist Verfasser darauf hin, das bei letzteren die Bestimmung des Reaktionswerthes der Componenten, infolge der geringeren Anzahl der möglichen Isomeren, sich einfacher gestaltet, als bei den ersteren. Bei der allgemeinen Formel $R \cdot CO_2H$ ist bei den Säuren die Variable gleichfalls R , die Constante CO_2H . Zur Vergleichung der Aetherificierungsdata ist als Einheit die Ameisensäure angenommen, deren Geschwindigkeit sowohl, als auch deren Grenze jede gleich 100 gesetzt ist. Durch die Constante einer Säure wird zunächst die Reaktionsfähigkeit der letzteren ausgedrückt. Der numerische Ausdruck dieser Fähigkeit ist nun der Verbindungscoefficient, der durch unmittelbare Vergleichung der Aetherificierungsdata mit der gewählten Einheit gefunden wird. Für die primären einbasischen Säuren sind z. B. die Verbindungscoefficienten mit dem Isobutylalkohole folgende:

In der Reihe $C_nH_{2n}O_2$:	für die Geschwindigkeit	für die Grenze
Ameisensäure . . . CH_2O_2	100	100
Essigsäure $C_2H_4O_2$	71.9	104.8
Propionsäure . . . $C_3H_6O_2$	66.7	106.9
Norm. Buttersäure $C_4H_8O_2$	53.9	108.2
Norm. Capronsäure $C_6H_{12}O_2$	53.6	108.7
Norm. Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$	50.0	110.3

Die Grösse der Verbindungscoefficienten scheint von der Natur des angewandten Alkohols ganz unabhängig zu sein, da mit dem Aethylalkohol z. B. ganz dieselben Zahlen erhalten werden. Aus der angeführten Tabelle sind für die Reaktionswerthe der Variablen, die als Differenzen in der Zusammensetzung erscheinen und die durch die Differenzen in der Anzahl der entstehenden Estermoleküle ausgedrückt werden, folgende Zahlen berechnet:

Primäre Reste	Reaktionswerthe	
	der Geschwindigkeit	der Grenze
CH_3	— 28.1	+ 4.8
$CH_3 \cdot CH_2 = C_2H_5$	— 33.3	+ 6.9
$CH_3(CH_2)_2 = C_3H_7$	— 46.1	+ 8.2
$CH_3(CH_2)_4 = C_5H_{11}$	— 46.4	+ 8.7
$CH_3(CH_2)_6 = C_7H_{15}$	— 50.0	+ 10.3

Auf dieselbe Weise hat Menschutkin die Reaktionswerthe für andere primäre und auch für secundäre und tertiäre Säuren abgeleitet, wobei er zum Schlusse kommt, dass der Einfluss der Isomerie der Säuren auf die Esterbildung, ebenso wie bei den Alkoholen, eine Erklärung in dem verschiedenen Reaktionswerthe der Variablen der Säuren findet. Der Reaktionswerth nun wird wieder durch die verschiedene Reihenfolge des Eintritts der Wasserstoff ersetzenden Methyl-

gruppen bedingt. Der Einfluss des Eintritts von Kohlenwasserstoffresten auf die Bildung von Estern kann folglich durch die Anzahl der entstehenden Estermoleküle gemessen werden. Bemerkenswerth ist, dass die Bildung complicirter Verbindungen durch Substitution sowohl bei Alkoholen, als auch bei Säuren, im Vergleiche zum chemischen Verhalten des ersetzten Wasserstoffs, vollständig analoge Veränderungen in dem Verlaufe der Aetherificirung hervorruft. Die Hauptergebnisse seiner Untersuchung fasst Menschutkin wieder in folgenden, in der von der Strukturtheorie gebrauchten Ausdrucksweise wiedergegebenen Sätzen zusammen:

1. Die Ersetzung der Wasserstoffvalenz der Carboxylgruppe in der Ameisensäure durch eine Kohlenstoffvalenz, d. h. die Bildung einer Kohlenstoffkette, ruft bei der Aetherificirung eine Erniedrigung der Geschwindigkeit und eine Erhöhung der Grenze hervor.

2. Die geringste Veränderung bedingt die Bildung einer Kette von nur zwei Kohlenstoffatomen, da ja in der Essigsäure noch drei Valenzen des mit dem Carboxyl verbundenen Kohlenstoffs mit Wasserstoff gesättigt sind.

3. Bei der Ersetzung einer dieser drei Valenzen durch eine Kohlenstoffvalenz, also bei der Bildung primärer Säuren findet eine weitere Erniedrigung der Geschwindigkeit und Erhöhung der Grenze statt. Für jedes eintretende Kohlenstoffatom wird bei den normalen gesättigten Säuren die Grenze um 10.29 Einheiten erhöht.

4. Die Ersetzung zweier Wasserstoffvalenzen oder die Bildung secundärer Säuren ruft wieder eine Erniedrigung und Erhöhung hervor, bis endlich

5. bei der Bildung von tertiären Säuren, wenn also alle drei Valenzen ersetzt werden, sowohl die Erniedrigung der Geschwindigkeit, als auch die Erhöhung der Grenze ihr Maximum erreichen.

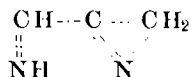
Die Länge der Kohlenstoffkette, sowie mehrfache oder ringförmige Bindungen üben auf die Veränderung der Aetherificirungsdata sowohl bei primären, als auch bei secundären und tertiären Säuren nur einen untergeordneten Einfluss aus.

Jawein.

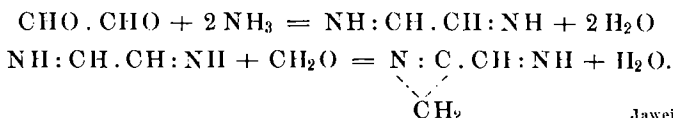
Ueber die Schätzung der Haftenergien der Halogene und des Natriums an organischen Resten von Johannes Wislicenus (*Annalen* 212, 239—250). Verfasser hat die Zeitdauer der Umsetzung zwischen Natriumacetessigäther, beziehungsweise Natriummalonsäureäther und Halogenverbindungen bestimmt und gefunden, 1) dass bei demselben organischen Rest die Umsetzungsdauer für die Chlorverbindung, also die Haftenergie des Chlors am grössten, die des Jods am kleinsten ist; 2) dass bei Verbindungen desselben Halogens mit isomeren Radikalen die primären die geringsten, die tertiären die grössten Haftenergien zeigen; 3) dass die Haftenergie desselben Halo-

gens zunimmt bei steigendem Molekulargewicht; 4) dass die Haftenergie sich vermindert, wenn das Radikal ungesättigt ist, dass also Allyljodid z. B. sich schneller umsetzt als Propyljodid. Pinner.

Eine Berichtigung von N. Ljubawin (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 (I), 161). Die beim Einwirken von Cyanammonium auf Glyoxal vom Verfasser erhaltene Diamidobernsteinsäure (*diese Berichte* XIV, 1713) erwies sich bei genauerer Untersuchung als Glycocoll. Hält man diese Entstehung des Glycocolls mit der Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal und mit den Resultaten der Arbeit von Goldschmidt (*diese Berichte* XIV, 1844) zusammen, so lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit für das Glyoxalin folgende Strukturformel folgern:



Die Bildung dieses Körpers aus Glyoxal erklärt sich dann auf die Weise, dass beim Einwirken von Ammoniak ein Theil des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure zerfällt: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}_2$. Der Aldehyd tritt nun in Wechselwirkung mit dem hypothetischen Körper $\text{NH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{NH}$, der wahrscheinlich als erstes Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal betrachtet werden muss:



Jawein.

Eine neue Darstellungsmethode des Oxymethylens von J. Kablukow (*Vorläuf. Mittheil. d. J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 (I), 194). Da die bekantn Darstellungsmethoden des Oxymethylens nur eine geringe Ausbente desselben zulassen und Untersuchungen der Umwandlungen dieses Körpers zur Klarlegung des Assimilationsprocesses des Kohlenstoffs in den Pflanzen sehr wichtig sind, so suchte Verfasser nach einer vollkommeneren Methode. Zu diesem Zwecke wird durch eine mit platinirtem Asbeste gefüllte und auf einem Verbrennungsofen zu erwärmende Röhre ein Gemisch von Luft und Methylalkoholdämpfen geleitet. Die erste mit der Röhre verbundene Vorlage wird auf einem Wasserbade erwärmt, die zweite dagegen mit Schnee abgekühlt; ausserdem folgt noch eine Reihe von mit Wasser gefüllten Vorlagen, um alles entstehende Oxymethylen zu absorbiren. In der ersten Vorlage condensirt sich eine Flüssigkeit, aus der beim Stehen unter dem Exsiccator sich eine Masse von Oxymethylen ausscheidet. Beim Erwärmen des erhaltenen Oxymethylens mit Kalkwasser ist Methylenitan erhalten worden (*Ann. Chem.* 120, 295).

Jawein.

Ueber Darstellung von Aethylendiamin und einige seiner Eigenschaften nach Versuchen von O. Rhoussopoulos und Ferd. Meyer mitgetheilt von K. Kraut (*Ann.* 212, 251). Die Verfasser haben gefunden, dass die Ausbeute an Aethylendiamin aus Aethylenchlorid und Ammoniak gesteigert wird, wenn man das Ammoniak in sehr grossem Ueberschuss anwendet (17—20 Moleküle NH_3 auf 1 Molekül $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) und dass die Entwässerung des Aethylendiaminhydrats, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NII}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, auch durch wiederholtes, mehrstündiges Erhitzen desselben mit frisch geschmolzenem Natriumhydrat auf 100° erreicht wird.

Pinner.

Ueber die Homologen des Phosphenylchlorids von A. Michaelis und Cl. Panek (*Ann.* 212, 203—239). Den von den Verfassern in *diesen Berichten* XIII, 653 und XIV, 405 bereits mitgetheilten Thatsachen wird jetzt Folgendes hinzugefügt. Das bei der Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Phosphorchlorür und Toluol entstehende Tolylphosphorchlorür schmilzt bei 25° , siedet bei 245° und ist, wie die Darstellung derselben Verbindung aus *p*-Quecksilberditolyl lehrte, als Paraverbindung aufzufassen. Das aus *o*-Quecksilberditolyl dargestellte *o*-Tolylphosphorchlorür ist eine farblose, bei -20° noch nicht erstarrende, bei 244° siedende Flüssigkeit. Das *p*-Tolylphosphortetrachlorid kann aus Benzol umkrystallisirt werden, schmilzt bei 42° , zieht begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst unter Bildung von Tolylphosphoroxychlorid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{POCl}_2$. Letzteres wird am besten durch Einwirkung von SO_2 auf das Tetrachlorid erhalten und ist eine fast farblose, bei 284 — 285° siedende Flüssigkeit. — Die durch Zersetzung des *p*-Tolylphosphorchlorürs mit Wasser entstehende *p*-Tolylphosphorige Säure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{PO}_2\text{H}_2$, schmilzt bei 104 — 105° , ist in kaltem, salzsäurehaltigen Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, wird durch Salpetersäure unter theilweiser Nitrirung oxydirt, zerfällt beim Erhitzen in Tolylphosphin und Tolylphosphinsäure und bildet nur eine Reihe von Salzen. Das Kaliumsalz, $\text{C}_7\text{H}_7\text{PO}_2\text{HK}$, bildet leicht zerfliessliche Nadelbüschel, das Ammoniumsalz, $\text{C}_7\text{H}_7\text{PO}_2\text{HNNH}_4$, ziemlich luftbeständige Blättchen, das Baryumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{PO}_2\text{H})_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, leicht lösliche Blättchen, das Bleisalz, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{PO}_2\text{H})_2\text{Pb}$, schwer lösliche Schuppen, das Kupfersalz, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{PO}_2\text{H})_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$, wenig lösliche, bei 70° sich zersetzende, bläuliche Blättchen oder Nadeln. Der Aethyläther, $\text{C}_7\text{H}_7\text{PO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus dem Chlorür mittelst Natriumalkoholat darstellbar, ist eine höchst unangenehm riechende, bei 280° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Tolylphosphorige Säure und Weingeist zersetzt wird.

Die *o*-Tolylphosphorige Säure ist ölförmig und giebt als neutrales Salz mit Bleizucker und mit Kupfersulfat amorphe Niederschläge. Das Calciumsalz enthält 1 Molekül H_2O .

Die *p*-Tolylyphosphinsäure krystallisirt aus Wasser in feinen, verfilzten Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 189°, wird durch Chlor oder Brom in Phosphorsäure und Chlorbeziehungsweise Bromtoluol zersetzt und liefert übersaure, saure und neutrale Salze. Das übersaure Kaliumsalz, $C_7H_7PO_3HK + C_7H_7PO_3H_2$, scheidet sich auf Zusatz der freien Säure zur Lösung des neutralen Salzes als Niederschlag aus und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln. Das saure Baryumsalz, $(C_7H_7PO_3H)_2Ba$, und das saure Calciumsalz, $(C_7H_7PO_3H)_2Ca$, entstehen in nicht ganz reinem Zustande auf Zusatz von Chlorbaryum u. s. w. zu der mit Kalilauge neutralisirten Säurelösung, das saure Silbersalz als krystallisirter, lichtempfindlicher Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der freien Säure, während die Ammoniaksalzlösung der Säure das neutrale Silbersalz liefert. — Die *o*-Tolylyphosphinsäure bildet kleine, körnige Krystalle, schmilzt bei 141° und ist leicht löslich. Das neutrale Silbersalz ist ein weisser, flockiger Niederschlag. — Das *p*-Tolylyphosphin, $C_7H_7PH_2$, durch Erhitzen der tolylphosphorigen Säure auf 180° dargestellt ($3C_2H_7PO_2H_2 = 2C_7H_7PO_3H_2 + C_7H_7PH_2$), siedet bei 178°, erstarrt bei -7° und schmilzt dann bei $+4^\circ$. Es besitzt furchtbaren Geruch, verursacht Kopfschmerzen und Nasenbluten, oxydirt sich schnell an der Luft und verbindet sich leicht mit Jodwasserstoffsäure zum Phosphoniumjodid, welches bei ca. 340° in Würfeln sublimirt und sich auch im Uebrigen wie gewöhnliches Phosphoniumjodid verhält.

Xylylphosphorchlorür, aus Xylol, Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid dargestellt, siedet bei ca. 270°, die daraus gewonnene Xylylphosphorige Säure, $C_8H_9PO_2H_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, flachen Nadeln, die bei 97—98° schmelzen; die Xylylphosphinsäure, $C_8H_9PO_3H_2$, in verfilzten, bei 187° schmelzenden Nadeln.

Pinner.

Ueber Sulfosäuren des Azobenzols von J. V. Janowsky (*Monatsh. f. Chem.* 3, 237—248). Durch Reduktion der beim Sulfuriren des Azobenzols entstehenden Azobenzolmonosulfosäure hat Verf. Sulfanilsäure erhalten; es tritt demnach die Sulfogruppe in die Parastellung ein. Azobenzoldisulfosäuren erhält man am besten beim halbstündigen Erwärmen von Azobenzol mit 4 Theilen krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 150—160°. Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwas mehr als 1 Volumen Wasser, wodurch ein Krystallmagma sich abscheidet. Im Ganzen entstehen in der Reaktion 3 Disulfosäuren, deren Trennung in der Abhandlung kurz angegeben ist und von denen die eine als

$$\text{Diparasäure } C_6H_4(\overset{4}{SO_3H}) \cdot N_2 \cdot C_6H_4(\overset{1}{SO_3H})$$

wegen ihrer Ueberführbarkeit in Sulfanilsäure, die zweite als Dimetasäure (?), die dritte als Orthoparasäure $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3 \cdot (\overset{4}{SO_3H})_2$ angesehen wird. Durch Er-

wärmen von Azobenzolmonosulfosäure mit starker Salpetersäure erhielt Verfasser zwei Nitrosulfosäuren, von denen die eine mittels ihres schwer löslichen Barytsalzes in reinem Zustande dargestellt werden konnte. Die freie Säure krystallisirt mit wechselndem Krystallwasser-gehalt; ihr Barytsalz enthält $6 \text{ H}_2\text{O}$.

Pinner.

Ueber einige durch Aluminiumchlorid hervorgerufene Umsetzungen von C. Friedel und J. M. Crafts (*Chem. Soc.* 1882, I, 115). Die Verfasser machen darauf aufmerksam, dass sie die von Rennie vor kurzer Zeit (*diese Berichte* XV, 363) mitgetheilte Bildung von Aethylbenzol aus Benzol, Aethylchlorocarbonat und Aluminiumchlorid bereits vor mehreren Jahren beobachtet haben (*Compt. rend.* 1877). Nach ihren Erfahrungen erleiden unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids alle die Körper Zersetzung, welche die Hydroxyl- oder Aethoxygruppe enthalten, also Alkohole, Phenole, Säuren und ihre Aether. Auch die höheren Homologen des Benzols erfahren Zersetzung durch Elimination der Seitenketten. So entsteht aus Hexamethylbenzol Durof, aus Triphenylmethan Diphenylmethan.

Schotten.

Dibenzoylanilin und Isomere desselben von A. Higgin (*Chem. Soc.* 1882, I, 133). Durch mehrstündiges Erhitzen von Benzoylanilin mit Benzoylchlorid erhält man, wie schon Gerhardt gezeigt hat, ein bei 136° schmelzendes Dibenzoylanilin. Ein zweites, welches beim Erhitzen mit Salzsäure, wie jenes, in Benzoësäure und Anilin zerfällt, hat zuerst Losanitsch (*diese Berichte* VI, 176) aus Phenylthiocarbimid und Benzoylchlorid dargestellt (Schmp. 155° , nach Verfasser 160°). Ein drittes Isomeres, welches aber eine Benzoylgruppe im Kern enthält, entsteht durch Erhitzen von Benzoylanilin, Benzoylchlorid und Chlorzink. Es bildet farblose, bei 150° schmelzende Blättchen. Mit Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, zerfällt es in Benzoësäure und Benzoylanilin. Diese Base krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 123° schmelzenden Nadeln; sie vereinigt sich mit Schwefelsäure, mit Salzsäure und mit Platinchlorid zu krystallisirten Salzen. Ein viertes Isomeres ist namentlich in den Mutterlaugen des eben erwähnten Dritten enthalten. Es liefert beim Erhitzen mit Salzsäure ein zweites Benzoylanilin. Letztere beide Körper sind nicht genauer untersucht worden.

Schotten.

Anwendung der Reaktion von Aldehyden und Ammoniak auf Chinone zur Bestimmung der Constitution der letzteren von F. Japp und F. Streatfield (*Chem. Soc.* 1882, I, 157). Anhydrobasen entstehen nach den bisherigen Erfahrungen der Verfasser nur aus solchen Chinonen, welche die Sauerstoffatome in der sogenannten Orthostellung enthalten. Benzochinon und α -Naphthochinon liefern keine Anhydrobasen. Chrysochinon liefert mit Benzaldehyd und Ammoniak behandelt das aus heissem Benzol in Nadeln krystallisirende, bei

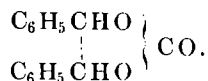
259—265° schmelzende Benzenylamidochrysol, $C_{25}H_{15}NO$. Aus β -Naphtochinon erhielten die Verfasser kein krystallisirtes Produkt, obwohl die Sauerstoffatome nach Jacobsen (*diese Berichte* XIV, 1794) in der Orthostellung stehen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon in Gegenwart von Ammoniak von F. Japp und F. Streatfield (*Chem. Soc.* 1882, I, 146). Wenn äquivalente Mengen Phenanthrenchinon und Salicylaldehyd mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak erwärmt werden, so entsteht bald eine feste Masse, die gepulvert, mit Wasser und Alkohol ausgekocht und nachher aus heissem Amylalkohol oder Eisessig umkrystallisirt in weissen, bei 270—276° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Die Substanz hat die Formel $C_{21}H_{14}N_2O$. Sie ist ein Anhydrosalicyldiamidophenanthren, ein Homologes des Hübner'schen Anhydrosalicyldiamidobenzols (*diese Berichte* XIII, 463). Sie löst sich in Alkali und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Der basische Charakter ist fast verschwunden, indem das salzsaure Salz schon durch Wasser zerlegt wird. Das Benzoylderivat schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol bei 218—220°. Die isomere Anhydroverbindung entsteht auf dieselbe Weise aus Paroxybenzaldehyd. Sie bildet feine Nadeln, die erst gegen 350° unter Zersetzung schmelzen. Das Acetylderivat schmilzt bei 205—210°. Aus dem Methylsalicylaldehyd entsteht unter den gleichen Bedingungen der Methyläther der zuerst erwähnten Verbindung; er erscheint, aus Benzol unkrystallisirt, in gelben Nadeln (Schmp. 207—208°). Mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, geht er unter Bildung von Chlormethyl in jene Verbindung über. In den Mutterlaugen des zuletzt erwähnten Körpers ist ein zweiter enthalten, der beim Concentriren derselben in weissen, bei 145° schmelzenden Nadeln ausfällt. Es ist Methoxybenzenylamidophenanthrol, $C_{22}H_{15}NO_2$. Seine Bildung erfolgt analog derjenigen der nicht hydroxylierten Aldehyde (*diese Berichte* XIII, 2085).

Schotten.

Ueber den Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns von M. Wallach (*Journ. pr. Chem.*, N. F. 25, 262). Löst man äquivalente Mengen Benzaldehyd und Chlorkohlensäureäther in absolutem Aether, fügt Natriumamalgam im Ueberschuss hinzu, digerirt kurze Zeit am Rückflusskühler und filtrirt dann heiss, so scheiden sich aus dem Filtrat Krystalle von kohlensaurem Isohydrobenzoïn aus



Dasselbe ist unslöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem, leicht löslich in warmem Alkohol und Aether und in kaltem Benzol.

Es schmilzt bei 110°. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht es in das bei 119° schmelzende Isohydrobenzoïn über. Es wird angenommen, dass sich zunächst aus Benzaldehyd und Natrium Isohydrobenzoïnnatrium bildet, welches sich mit Chlorkohlensäureäther zu einem Aether umsetzt, der sofort unter Abspaltung von Kohlensäure und Äthyläther in kohlen-saures Isohydrobenzoïn übergeht. Schotten.

Verhalten der Orthonitrooxyphenylessigsäure gegen Reduktionsmittel, vorläufige Mittheilung von A. Thate (*Journ. pr. Chem.* N. F. **25**, 265). Durch Reduktion der *o*-Nitrophenylglycolsäure $\text{CH}_2.\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2.\text{CO}_2\text{H}$, mittels Zinn und Salzsäure, erhielt der Verfasser nicht das von Fritzsche (*Journ. pr. Chem.* **20**, 288) auf demselben Wege dargestellte Amidosäureanhydrid, sondern einen bei 197° schmelzenden Körper, dessen Analyse zu der Formel eines einfach gechlorten *o*-Amidophenylglycolsäureanhydrids führte. Bei der Reduktion mittels Natriumamalgam entsteht die in gelbrothen Nadeln krystallisirende Azo-*o*-Oxyphenylessigsäure, Schmp. 151—152°. Schotten.

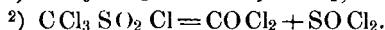
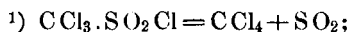
Ueber die homologen und isomeren Rosaniline von A. Rosenstiehl und F. M. Gerber (*Compt. rend.* **94**, 1319). Die Verfasser haben eine Anzahl Rosaniline dargestellt, um aus der Leukoverbindung und dem Kohlenwasserstoff über ihre Zusammensetzung Aufschluss zu erhalten. Das mittelst Arsensäure aus α -Metaxylin (1 Molekül) und Anilin (2 Moleküle) erhaltliche Rosanilin enthält 20 C und ist identisch mit der aus 2 Molekülen Toluidin und 1 Molekül Anilin darstellbaren Base. Der aus 2 Molekülen Ortho- und 1 Molekül Paratoluidin zu gewinnende Farbstoff enthält 21 C. Er liefert eine gut krystallisirende Lenkibase, die bei 137° schmilzt und einen schwierig krystallisirenden Kohlenwasserstoff, der bei 36—40° schmilzt und bei 360—363° siedet. Das aus 2 Molekülen Orthotoluidin und 1 Molekül α -Metaxylin entstehende Rosanilin giebt einen bei 73° schmelzenden, bei 377° siedenden Kohlenwasserstoff $\text{C}_{22}\text{H}_{22}$. Die aus 1 Molekül α - und 2 Molekülen γ -Metaxylin entstehende Farbbase enthält wahrscheinlich 24 C. Die kohlenstoffreicheren Rosaniline geben ein leichter lösliches, schwerer krystallisirbares, mehr violett färbendes Chlorhydrat und liefern schwieriger Substitutionsprodukte. Pinner.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Ecole de Chimie de Mulhouse (*Bull. soc. chim.* **37**, 390—397).

1. Ueber einige Rosanilinderivate von E. Nölting. Wird 1 Molekül Chlordinitrobenzol (1, 2, 4) mit 1 Molekül Rosanilin 5—6 Stunden auf 180—200°, unter Zusatz von etwas Eisessig, erhitzt, darnach zur Entfernung des (bei schlecht verlaufenen Operationen) unangegriffenen Rosanilins mit saurem Wasser, zur Entfernung der Chlorverbindung und von Harzen mit Benzol extrahirt, so hinterbleibt das Chlor-

hydrat einer neuen Farbbase, wahrscheinlich $C_{20}H_{18} \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N_3$, HCl, welches ebenso wie das Sulfat in Alkohol löslich ist, während sich das Acetat auch in Wasser löst. Die freie Base wird als Paste gewonnen, wenn man die alkoholischen, schwach essigsäuren Extrakte in dünne Sodalauge giesst. Die Lösung in dünner Essigsäure färbt Seide granatroth (violettstichig), kastanienbraunähnlich; die Färbung ist sehr licht- und säurebeständig. Weder die Base noch die Salze sind krystallinisch: erstere ein schwarzes Pulver, letztere grüne, metallisch glänzende Massen. Durch Chlorsulfonsäure lässt sich eine wasserlösliche Sulfonsäure bereiten. — Aus Picrylchlorid, resp. Chlornitronaphthalin, (Gemisch von Isomeren, aus Chlornaphthalin und Salpeterschwefelsäure bereitet) wurden in analoger Weise Phenyltrinitro- und Naphtyldinitrorosanilin gewonnen; letzteres ist stärker violett als das Dinitrophenylrosanilin.

2. Dissociation des Trichlormethylsulfochlorids von E. Nölting. Digerirt man das Chlorid 8—10 Stunden bei 170° , so findet sich nachher noch unangegriffene Substanz; bei 200° ist die Zersetzung vollständig, und zwar im Sinne der beiden folgenden Gleichungen vor sich gegangen:

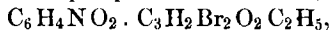


3. Einwirkung der Schwefelsäure auf Protocatechusäure von E. Nölting und R. Bourcart. Die Hoffnung der Verfasser, aus Protocatechusäure (1 g) und Benzoësäure (2 g), bei Anwendung von Schwefelsäure (50 g) durch 8 stündiges Erhitzen auf 140 — 145° unter Wasserabspaltung Alizarin, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$, oder ein Isomeres desselben zu erhalten, hat sich nicht erfüllt. Allerdings erhielten sie durch Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser, wiederholtes Anflösen der dabei ausfallenden dunkelbraunen Flocken in Soda und Wiederausfällen mit Säure einen Farbstoff, der Baumwolle ähnlich färbt, wie es Alizarin thut, allein beide unterscheiden sich durch die Farbe der alkalischen Lösung und durch das Absorptionsspectrum; überdies zeigte sich, dass der nämliche Farbstoff auch aus Protocatechusäure ohne Benzoësäure mit dem 20—25 fachen Gewicht Schwefelsäure bei 140 — 145° entsteht. Ausbeute 0.15 aus 30 g. Die qualitativen Prüfungen lassen die Substanz dem Rufopin von Liebermann und Chojnacki (*Jahresber. f. 1872*, 572) ziemlich ähnlich erscheinen.

Gabriel.

Ueber einige Derivate der Para- und Orthonitrozimmtsäure von C. L. Müller (*Annalen* 112, 122—149). Bei der Darstellung der beiden durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Zimmtsäure entstehenden Nitrosäuren hat Verfasser beobachtet, dass eine Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht auf Zimmtsäure noch gar

nicht einwirkt, ferner, dass bei Anwendung einer Salpetersäure von 1.48 specifischem Gewicht die Ausbeute an dem Gemenge der Nitrosäuren zwar etwas grösser ist als bei Benutzung einer Säure von 1.5 specifischem Gewicht (aus 50 g Zimmtsäure wurden im ersten Falle 62 g, im zweiten Falle 58 g rohe Nitrosäuren erhalten), dass jedoch bei Verwendung der stärkeren Salpetersäure mehr Ortho-nitrosäure sich bildet. Die Trennung der beiden Nitrosäuren gelingt leicht, wenn man dieselben durch Sättigen ihrer weingeistigen Lösung mit Salzsäure in die Aethyläther überführt, von denen der Aether der Orthosäure sehr leicht, der der Parasäure schwer in Weingeist löslich ist. Bei der Aetherificirung wird etwa ein Drittel der Orthosäure als freie Säure, nur zwei Drittel als Aether gewonnen. (Dieselbe Trennungsmethode der beiden Nitrosäuren ist übrigens bereits von Tiemann und Oppermann, *diese Berichte* XIII, 2059 und von Baeyer, *diese Berichte* XIII, 2254 angewendet worden.) Der *p*-Nitrozimmtsäureäther bildet feine gelbliche, seidenglänzende, bei 137° schmelzende Nadeln, der *o*-Nitrozimmtsäureäther gelbe, gut ausgebildete, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 42°, wie ihn Beilstein und Kuhlberg gefunden haben. Die Verseifung der Aether wurde mit Natriumcarbonat ausgeführt und die Parasäure in gelblichen, stark glänzenden Blättchen oder Nadeln erhalten, die bei 260° sich bräunen und bei ca. 276° schmelzen (Beilstein und Kuhlberg gaben 265° an), die Orthosäure in feinen verfilzten Nadelchen, die bei ca. 225° sich bräunen und bei 232° schmelzen. Die beiden Aether addiren sich nicht sehr leicht Brom. Am besten erhält man das Additionsprodukt durch Erwärmen gleicher Moleküle, der Aether und Brom in trockenem Schwefelkohlenstoff (feuchter Schwefelkohlenstoff giebt namentlich beim Orthoäther Veranlassung zur Bromwasserstoffentwicklung). Der *p*-Nitrophenyldibrompropionsäureäther,



krystallisirt in klinorhombischen, bei 111° schmelzenden Säulen, die Orthoverbindung bildet ebenfalls klinorhombische Krystalle, schmilzt bei 71° und besitzt weit grössere Löslichkeit in Alkohol, Aether u. s. w. Durch alkoholische Kalilauge (2 Mol. KHO auf 1 Mol. des Aethers) werden diese Bromadditionsprodukte zum Theil in je zwei isomere Nitrobromzimmtsäureäther verwandelt, zum Theil verseift und schliesslich in Nitrophenylpropionsäure übergeführt. Bei Anwendung von 3 Molekülen KOH entsteht ausschliesslich die letztere Säure. Die beiden Nitrobromzimmtsäuren aus der Paranitrozimmtsäure schmelzen bei 205° bezw. 146°, ihre Aethyläther bei 93° bezw. 63°, ihre Baryumsalze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser in Brombaryum, Kohlensäure und Nitrophenylacetylen. Die Paranitrophenylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\text{O}_2 \cdot \text{C}_3\text{O}_2\text{H}$, ist leicht in Alkohol, auch in Wasser,

schwer in Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 181° , bildet ein leicht verwitterndes, krystallwasserhaltiges Kalisalz und zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in *p*-Nitrophenylacetylen, $C_8H_7NO_2 \cdot C_2H_5$, welches mit den Wasserdämpfen übergeht, unangenehm stechenden Geruch besitzt, bei 149° schmilzt, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser löslich ist und als ein Acetylen eine rothe Kupferverbindung, eine grünlich gelbe Silberverbindung und andere Metallverbindungen giebt. Die Orthonitrophenylpropionsäure schmilzt unter Zersetzung bei 157° , ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, löst sich ferner in Alkohol und Aether, sehr schwer in Chloroform und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und *o*-Nitrophenylacetylen. Letzteres gleicht völlig der Paraverbindung, schmilzt bei 80° , wird durch Eisenvitriol und Kalilauge leicht zur Amidoverbindung reducirt, die ein dickes gelbes Oel von fäcalem Geruch darstellt. Das Paranitrophenylacetylen wird beim Versetzen mit essigsauerm Eisenoxydul und Kalilauge verharzt. Bei der Reduktion der *o*-Nitrophenylpropionsäure mit Schwefelwasserstoff, ebenso mit Eisenvitriol und Kalilauge, erhielt Hr. Müller Indigo-weiss. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° (bei höherer Temperatur tritt Verharzung ein) werden beide Nitrophenyldibrompropionsäureäther in Nitrozimmtsäuren zurückverwandelt. (Die Untersuchung ist bereits vor zwei Jahren ausgeführt und deshalb in der Abhandlung auf die inzwischen erschienenen Arbeiten über denselben Gegenstand keine Rücksicht genommen worden.)

Pinner.

Ueber Abkömmlinge der Paranitrozimmtsäure von V. B. Drewsen (*Ann.* 112, 150—165). Hr. Drewsen, der eine Reihe von Derivaten der *p*-Nitrozimmtsäure dargestellt hat, hat den Schmelzpunkt der reinen Nitrosäure bei 288° , den ihres Aethyläthers bei 139° gefunden. Auch er hat, nach den Vorgang von Baeyer, die Trennung der beiden Säuren durch Ueberführen in die Aethyläther bewirkt und die Aether mit einem Gemisch gleicher Theile Schwefelsäure, Eisessig und Wasser verseift. Durch Zusammenbringen der fein gepulverten Säure mit Brom erhält man die *p*-Nitrophenyldibrompropionsäure, welche ziemlich leicht in Wasser löslich ist, sich aber beim Kochen mit Wasser zersetzt, sich ferner leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Ligroïn löst, aus Eisessig in rhombischen, an der Luft undurchsichtig werdenden Prismen krystallisirt und bei 217 — 218° schmilzt. Das Kalksalz enthält $9\frac{1}{2}$ pCt. H_2O und bildet kreuzweis durchwachsene Nadeln, das Barytsalz bildet klinorhombische Prismen, das Natronsalz leicht lösliche schimmernde Blättchen. Alle diese Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Durch concentrirte Natronlauge wird das Natronsalz schon bei gewöhnlicher Temperatur in

Nitrophenylpropionsäure übergeführt. Sobald alles Salz sich in der Lauge gelöst hat, säuert man an und nimmt die ausgeschiedene Säure zur Trennung von etwas zurückgebildeter Nitrozimmtsäure in Aether auf. Die Aetherificirung der Nitrophenyldibrompropionsäure mittelst Alkohol und Salzsäure gelingt nicht. Man erhält dagegen den Aether leicht aus Nitrozimmtsäureäther und Brom. Der Schmelzpunkt des nicht ganz reinen Aethers wird zu $113 - 116^{\circ}$ angegeben. Die Nitrophenylpropionsäure wurde durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu einer heissen alkoholischen Lösung des eben erwähnten Nitrophenyldibrompropionsäureäthers bis zur bleibenden alkalischen Reaktion (ein weiterer Zusatz von Lauge ist schädlich), Verdünnen mit viel Wasser und Fällen der Säure aus dem Filtrat durch Salzsäure dargestellt. Sie schmilzt nach Drewsen bei 198° , indem sie zugleich unter Braunfärbung und plötzlicher Gasentwicklung sich zersetzt. Ihr Kalksalz bildet feine Nadeln, ihr Barytsalz ist schwer löslich und die Säure selbst hat in hohem Maasse das Bestreben, sich zu ätherificiren. Der Aethyläther, $C_9H_4NO_4 \cdot C_2H_5$, bildet flache, bei 126° schmelzende Nadeln. Bringt man die Propionsäure in eine Atmosphäre von Brom, so nimmt sie 2 Atome Brom auf und liefert eine Nitrodibromzimmtsäure, $C_9H_5Br_2NO_4$, die bei 176° zu erweichen beginnt, bei $179 - 180^{\circ}$ schmilzt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie das Bromid der *p*-Nitrozimmtsäure. In gleicher Weise entsteht aus dem Propionsäureäther ein Dibromid, welches bei $85 - 86^{\circ}$ schmilzt und dem Aether des Nitrozimmtsäurebromids in seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht. Durch Kochen mit Wasser wurde die Nitrophenylpropionsäure in Nitrophenylacetylen, $C_8H_5NO_2$, übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 152° liegend gefunden wurde. Erwärmt man die Nitrophenylpropionsäure mit Schwefelsäure auf 100° , so bildet sich unter Kohlensäureentwicklung und Addition von H_2O *p*-Nitroacetophenon, $C_6H_4NO_2 \cdot COCH_3$, welches, mit Wasser gefällt, mit Soda gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bei 80 bis 81° schmilzt und beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid *p*-Nitrochlorstyrol, $C_6H_4NO_2 \cdot CCl \cdot CH_2$, das aus Ligroin in hellgelben feinen Nadeln krystallisirt, liefert. Durch Zinn und Salzsäure wurde das Nitroacetophenon in die Amidoverbindung übergeführt, welche in heissem Wasser leicht löslich ist, bei 106° schmilzt und mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz giebt. Auch das Zinndoppelsalz ist in Salzsäure schwer löslich.

Pinner.

Ueber die Oxydation des Pyrogallols in saurer Lösung von Ph. de Clermont und P. Chautard (*Compt. rend.* **94**, 1189). Durch Oxydation des Pyrogallols in saurer Lösung mit Kaliumpermananganat hat Aimé Girard das Purpurogallin in braunrothen Nadeln erhalten. Er hat demselben die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_9$ zugeschrieben.

Später hat Wichelhaus (*diese Berichte* V, 848) denselben Körper aus Pyrogallol mittelst Chromsäure erhalten, seine Zusammensetzung aber zu $C_{18}H_{14}O_9$ angegeben. Verfasser haben jetzt das Purpurogallin in grösserer Menge mittelst Silbernitrat dargestellt und die von Girard angegebene Zusammensetzung desselben als die richtige gefunden. Sie haben nicht nur das Purpurogallin selbst, sondern auch die Natrium- und Baryumverbindung, Bromderivate, die Aethyl- und Acetylverbindung analysirt und durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Kohlenwasserstoffe mit 10 C. daraus erhalten. Nach ihrer Ansicht hat Wichelhaus keine reine Substanz in Händen gehabt, denn ausser dem Purpurogallin entstehen in derselben Reaktion noch zwei Verbindungen, von denen die eine das von Wichelhaus a. a. O. beschriebene Pyrogallochinon, $C_{18}H_{14}O_8$, ist. Die zweite Verbindung ist noch nicht untersucht worden.

Pinner.

Ueber das Purpurogallin von Ph. de Clermont und P. Chautard (*Compt. rend.* 94, 1362). Das durch Oxydation des Pyrogallols entstehende Purpurogallin, mit dessen Untersuchung die Verfasser seit längerer Zeit beschäftigt sind, krystallisirt aus Alkohol in braunen sammetartigen Nadeln, schmilzt bei 256° und sublimirt unter Zersetzung bei wenig höherer Temperatur. Das Natronsalz, $C_{20}H_{12}Na_4O_9$, ist sehr zerfliesslich und sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich und krystallisirt schwierig in prismatischen Nadeln. Mit Chlorbarium giebt es einen fast unlöslichen Niederschlag, $C_{20}H_{12}Ba_2O_9$. Durch wässriges Ammoniak wird Purpurogallin erst grün, dann blau, dann hellgelb gefärbt. In eisessigsaurer Lösung wird es durch Brom in Tetrabrompurpurogallin, $C_{20}H_{12}Br_4O_9$, übergeführt, das in hellrothen durchsichtigen Nadeln sich ausscheidet, an der Luft schnell sich schwärzt, bei $202-204^{\circ}$ schmilzt, durch Basen zersetzt wird und sich ausser in Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löst. Mittelst Chlor und Jod erhält man analoge Produkte. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure geht das Purpurogallin unter Erzeugung von schwefliger Säure in Oxypurpurogallin, $C_{20}H_{12}O_{10}$, über, welches in langen braunen Nadeln krystallisirt und mit Ammoniak sich violett, mit Kali und Natron blau färbt. Stärkste Jodwasserstoffsäure reducirt das Purpurogallin beim Erhitzen zu einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, $(C_{10}H_{14})_n$, von denen der eine bei 195° , ein zweiter oberhalb 360° und ein dritter bei der Schmelztemperatur des Glases destillirt. Endlich liefert das Purpurogallin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler ein Tetraacetat, $C_{20}H_{12}O_9(C_2H_3O)_4$, welches aus Alkohol in glänzenden braunen Nadeln krystallisirt, bei 186° schmilzt und bei wenig höherer Temperatur sublimirt.

Pinner.

Ueber die Oxydation des Pyrogallols bei Gegenwart von Gummi arabicum von Ph. de Clermont und P. Chautard (*Compt. rend.* 94, 1254). Als die beste Methode zur Darstellung des Purpuro-

gallins haben die Verfasser die von Struve (*Ann.* 163, 160) aufgefundene Oxydation des Pyrogallols durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Gummi arabicum erkannt. Man lässt 10 g Pyrogallol in wenig Wasser gelöst mit 500 ccm einer 10 procentigen Gummilösung längere Zeit (2 Monate) in sehr geräumigem Kolben stehen, fügt viel Wasser hinzu, decantirt vom Niederschlag, wäscht letzteren durch Decantation und filtrirt. Ausbeute 67 pCt. vom Gewicht des Pyrogallols.

Pinner.

Zur Kenntniss des Cotarnins von E. v. Gerichten (Zweite Abhandl. *Ann.* 212, 165—202). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Cotarnin (vergl. *diese Berichte* XIV, 310 und 2832) suchte Hr. v. Gerichten zunächst die Frage zu lösen, ob im Bromtarconin, $C_{11}H_8BrNO_3$, die Sauerstoffatome in betaïn- oder lactonartiger Bindung sich befinden und er hat deshalb das Bromtarconin mit Jodmethyl und Jodäthyl vereinigt und die so entstandenen Methyl- beziehungsweise Aethylbromtarconiumjodide mit Barythydrat gekocht. Dabei entstand unter Entwicklung von Formaldehyd das Baryumsalz der Methyl-, beziehungsweise Aethylbromtarconinsäure, $C_{11}H_{10}BrNO_3$ und $C_{12}H_{12}BrNO_3$, so dass betaïnarartige Bindung der Sauerstoffatome im Bromtarconin nicht angenommen werden kann. Die Methylbromtarconinsäure liefert ihrerseits beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Chlor-methyl und Bromwasserstoff das Chlorhydrat der Tarconsäure, $C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl$. Dieselbe Tarconsäure entsteht auch aus der Aethylbromtarconinsäure in analoger Reaktion.

Das Methylbromtarconiumjodid, $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot CH_3J$, entsteht erst beim Erhitzen der Componenten im Wasserbad und krystallisirt in gelben, glänzenden, leicht löslichen Nadeln. Es bräunt sich bei 170° und schmilzt unter Gasentwicklung bei $203 - 204^\circ$. Mittelst Chlorsilber wurde aus dem Jodid das Chlorid und aus diesem das Platinsalz (gelber krystallinischer Niederschlag), ferner mittelst Silberoxyd das Oxydhydrat in kleinen orangerothern, stark alkalisch reagirenden Nadeln erhalten. — Das Aethylbromtarconiumjodid, $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot C_2H_5J$, bildet lichtgelbe Nadelbüschel und schmilzt unter Zersetzung bei $205 - 206^\circ$. Die höheren Alkyljodide vereinigen sich mit Bromtarconin nur schwierig und unter starker Harzbildung. Durch Kochen der beiden Jodide oder Oxydhydrate mit Barytwasser erhält Verfasser die Baryumsalze der Methyl- oder Aethylbromtarconinsäure als schweren, gelben Niederschlag, der mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Aus der Lösung wurden alsdann die beiden Säuren durch Natriumbicarbonat gefällt. Die Methylbromtarconinsäure, $C_{11}H_{10}BrNO_3$, krystallisirt aus heissem Wasser mit $2H_2O$ in kurzen, gelben, glänzenden Prismen, die kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, nicht in Aether löslich sind, bei 215° sich dunkel färben, bei 223° schmelzen

und sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze liefern. Das Chlorhydrat bildet leichtlösliche Nadelbüschel, das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{10}BrNO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag; das Natronsalz bildet leicht lösliche, hellgelbe Nadelsterne, das Kupfersalz $(C_{11}H_9BrNO_3)_2Cu$ ist ein in Essigsäure unlöslicher, grüngelber, voluminöser Niederschlag und das oben erwähnte Baryumsalz, $(C_{11}H_9BrNO_3)_2Ba$, scheint durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt zu werden. Mit Bleiessig giebt die wässrige Lösung erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag, der in überschüssigem Eisenchlorid oder bei gelindem Erwärmen sich intensiv violett färbt. Mit Bromwasser liefert die Säure kein Cuprin. — Die Aethylbromtarconinsäure, $C_{12}H_{12}BrNO_3$, enthält ebenfalls $2H_2O$, ist etwas leichter in Wasser löslich und schmilzt bei $223-225^\circ$. Das Chlorhydrat bildet gelbweisse Nadelbüschel, das Platinsalz ist ein gelber, das Kupfersalz, $(C_{12}H_{11}BrNO_3)_2Cu$, ein gelbgrüner, flockiger Niederschlag. Eisenchlorid giebt dieselbe Reaction wie mit der homologen Säure. — Die Tarconsäure, $C_{10}H_7NO_3$, scheidet sich als Chlorhydrat beim Erhitzen der beiden Tarconinsäuren mit Salzsäure auf 150° nach dem Erkalten in braungelben, langen, glänzenden Prismen ab, die schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, sehr schwer in heissem, gar nicht in kaltem Alkohol löslich sind. Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung geht dieses Chlorhydrat anscheinend unter Aufnahme von Wasser in ein leicht lösliches Salz über. Die Tarconsäure reducirt Silberlösung und giebt mit Eisenchlorid tief rothbraune Färbung. Mit Kupferacetat giebt sie erst nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag. Die freie Säure, mit Natriumcarbonat darstellbar, bildet gelbe, an der Luft schnell sich bräunfärbende Nadeln. — Dem durch Erhitzen von Bromtarconin mit Wasser auf 130° entstehenden Tarnin (s. *diese Berichte* XIV, 315) schreibt Hr. Gerichten jetzt die Zusammensetzung $C_{11}H_9NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ zu. Beim Erwärmen auf 110° verliert es $2H_2O$ und geht in $C_{22}H_{16}N_2O_7$ über. Das Platinsalz, $(C_{11}H_9NO_4HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag, der aus concentrirter Salzsäure in langen Nadeln krystallisirt.

Dem Cupronin (vergl. a. a. O.) wird jetzt die Formel $C_{20}H_{18}N_2O_6$ gegeben (früher $C_{21}H_{18}N_2O_6$). Ferner wird für die Verbindung $C_{20}H_{16}N_2O_6$ der Name Nartin in Nartinsäure umgewandelt. — Auf die den Schluss der Abhandlung bildenden, theoretischen Deduktionen muss verwiesen werden.

Pinner.

Ueber einen isomeren Dichlorcampher von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 94, 1360). Verfasser, welcher vor Kurzem einen durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Campherlösung erhaltenen Dichlorcampher beschrieben hat (vergl. *diese Berichte* XV, 1085) hat

aus der Mutterlauge durch Wasser einen zweiten Dichlorcampher isolirt, der äusserst leicht in Alkohol löslich ist und daraus schlecht krystallisirt, ebenfalls sehr leicht in Aether und Chloroform sich löst, bei 70° erweicht, bei 77° schmilzt und das Drehungsvermögen (α)_D = + 57.4° (in Alkohol gelöst), = + 60.6° (in Chloroform gelöst) besitzt. Durch lange andauernde Wirkung des Chlors geht der früher beschriebene α -Dichlorcampher in diesen β -Dichlorcampher über.

Pinner.

Ueber die Formen des Bibromcamphers hat V. v. Zepharovich (*Monatsh. für Chemie* 3, 231 — 236) in krystallographischer und optischer Beziehung eine ausführliche Beschreibung gegeben. Pinner.

Ueber einige Bedingungen der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds bei der Oxydation von Terpenen von W. Radulowitsch (*J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 (1) 176). Bekanntlich besitzen die Terpentinöle die Fähigkeit Sauerstoff zu absorbiren, wobei unter anderen Oxydationsprodukten auch Wasserstoffhyperoxyd entsteht, das durch Chromsäure nachgewiesen werden kann. Zur Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds auf diese Weise benutzt Verfasser 3—6 L fassende Gefässe, die nach oben hin breiter werden und die am Boden mit einem Krähne versehen sind, um das Wasser, welches das sich bildende Hyperoxyd auflöst, bequem ablassen zu können. Die Bildung des Hyperoxyds wird durch öfteres Schütteln des Gemenges von Terpentinöl und Wasser oder auch durch Einblasen von Luft bedeutend beschleunigt. Zur quantitativen Bestimmung wurden cylinderförmige Gefässe von 250 cc Inhalt benutzt, und zu den Versuchen 20—100 ccm Terpentinöl und 50—200 ccm Wasser angewandt. Von dem entstehenden »Terpentinöl-Wasser« wurden immer 3—5 ccm genommen, mit Aether verdünnt, Chromsäure zugesetzt und dann nach der Intensität der Färbung colorimetrisch die Menge des Hyperoxyds abgeschätzt. Am vortheilhaftesten ist es, Tereben anzuwenden, das fast zweimal schneller als Terpentinöl Sauerstoff absorbirt. In den Versuchen kann nicht Tereben angewandt werden, das schon längere Zeit gestanden hat, da in demselben schon sofort nach dem Zusatz von Wasser das Hyperoxyd entdeckt werden kann. Solches Tereben oder Terpentinöl muss daher vorher mit Wasser ausgewaschen werden. Einen sehr wesentlichen Einfluss auf die Entstehung des Hyperoxyds übt die Temperatur aus. So z. B. kann bei 18—25° in dem Terebenwasser nur am zweiten Tage Hyperoxyd nachgewiesen werden, während bei 80—90° die Reaktion mit Chromsäure schon nach $\frac{3}{4}$ —1 Stunde deutlich auftritt. Ob Luft oder reiner Sauerstoff angewandt wird, ist ziemlich gleichgültig. Beim Behandeln des Terebenwassers mit Platinmohr wird das Hyperoxyd zerstört, indem Sauerstoff entweicht. Aus 48 ccm Terebenwasser, zu dem 0.2 g Platinmohr zugesetzt waren, wurden z. B. in $\frac{3}{4}$ Stunden 16 ccm Sauerstoff erhalten. Ihr Ende

erreicht die Zersetzung erst nach vielen Stunden. Das Platinmohr kann durch Blut ersetzt werden, nur geht dann die Reaktion bedeutend langsamer vor sich. Aus 35 ccm Terebenwasser und 15 ccm Blut wurden in 24 Stunden 16 ccm Sauerstoff erhalten, wobei der Blutkuchen an der oberen Wand des Rohres hängen blieb. Als nach Verlauf eines Monats derselbe herausgenommen wurde, so war keine Spur von Fäulniß zu bemerken, wodurch also die antiseptischen Eigenschaften des Terebenwassers offenbart sind. In Gegenwart von Alkalien oxydirt das Wasserstoffhyperoxyd die organischen Stoffe des Terebenwassers. Schneller als durch Platinmohr wird das Wasserstoffhyperoxyd im Terebenwasser durch Bleihyperoxyd zersetzt. Das Hyperoxyd des Terebenwassers kann ungefähr 2 Monate und auch länger aufbewahrt werden. Das Licht übt keinen merklichen Einfluss auf die Zersetzung aus. Auch beim Erwärmen wird das Terebenwasser nur schwierig zersetzt.

Jawein.

Chemische Studien über verschiedene Produkte aus Uruguay von Sacc (*Compt. rend.* 94, 1256). Es werden Analysen von den Blättern des Kautschukbaums (*Ficus elastica*), des Campherbaums (*Laurus camphora*), einer blaublüthigen Wicke und der *Alsine media*, sämtliche Pflanzen in Uruguay wachsend, mitgetheilt.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des gallussauren Aluminiumsalzes in Wasser von A. Lidow (*J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 (1) 195). Das gallussaure Aluminium ist in kaltem Wasser löslicher, als in warmem, und zwar lösen 100 Theile Wasser:

bei + 20°	2.02 Theile des Salzes
» + 40°	1.43 » » »
» + 60°	0.99 » » »
» + 80°	0.87 » » »
» + 100°	0.84 » » »

Jawein.

Ueber Anilinschwarz von G. Witz (*Bulletin de Rouen* 1881, 206); besprochen von Lauber und A. Steinheil (*Dingl. polyt. Journ.* 244, 157). Möbelstoffe, auf denen sich das Vanadiumschwarz in Folge unrichtiger Zusammensetzung der Färbemischung nicht völlig entwickelt hatte, konnten, obwohl schon 14 Tage seit der Procedur verstrichen waren, durch nachträgliche Behandlung mit einer Vanadiumlösung von 0.01 g im Liter (d. h. ca. 10facher Gehalt gegen die ursprünglich angewandte Mischung) vollständig fertig gestellt werden. (Die Referenten erhielten in ähnlichem Falle abweichende Resultate) — In einem anderen Fall ergab sich, dass die Entwicklung des Vanadiumschwarz durch die Gegenwart von Dampfblau (Ferrocyanzinn neben löslichem Ferrocyankalinm enthaltend) gestört worden war, und zwar zeigten die weiteren Versuche, dass das letztere Salz in der Menge von 0.3 g

zu 1 L Schwarz gefügt, am stärksten schädigt; doch lässt sich auch in diesem Falle die Entwicklung des Schwarz nachträglich durch Klotzen mit Vanadinlösung hervorrufen. — Rhodanammonium in grösseren Dosen verzögert, resp. erschwert die Entstehung des Vanadiumschwarz (in viel höherem Maasse ist das nach Lauber und Steinheil bei Rhodankalium dem Kupferschwarz gegenüber der Fall). Kaliumferrocyanür kann mit gebrannter Stärke, Gummi u. s. w. vermischt, als Reservage gegen Anilinschwarz dienen: man erhält je nach den Bedingungen weiss, grau, violett-grau, braun. Aehnlich lässt sich Albuminlösung, Cachou, Tannin, Natriumhyposulfit, Natriumacetat u. s. w. verwenden; am besten ist es, je 300 g der beiden letzteren Salze in 1 L Dextrinwasser gelöst zu benutzen. — In den bei dem Thomas-Gilchrist'schen Verfahren entfallenden basischen Schlacken ist auf den Eisenwerken zu Creusot eine neue Quelle für das kostbare Vanadium gefunden worden: sie enthalten im Mittel 1, nach dem Sortiren 2 pCt. Vanadium. Daraus stellt man eine nicht reine, aber für Färberzwecke brauchbare Vanadinlösung wie folgt dar: 100 g fein gepulverte Schlacken werden mit 200 g Wasser angerührt und mit 200 g Salzsäure (21° B) zersetzt, was oberhalb 70° unter Kieselsäureabscheidung rasch von Statten geht; alsdann fügt man 600 ccm Wasser hinzu, filtrirt und erhält eine blaue, unveränderliche Vanadiumlösung. 1 g Vanadium = 53.2 g Schlacke zu 1.88 pCt. Va genügt für 1000 L Druckfarbe.

Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber eine Modification der Mohr'schen Bürette zum Gebrauche für ätzende Lösungen von N. H. Darton (*Americ. Chem. Soc.* III, 124). Die bereits in der ersten Auflage von Mohr's Titrimethode Seite 29 mit Recht abfällig beurtheilte Bürette mit Quetschhahnverschluss am oberen Ende wird vom Verfasser als neu und »in jeder Hinsicht vollkommen« angepriesen.

Schertel.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in Eisen von J. Lawrence Smith (*Chem. News* 45, 195—196). Bringt in umständlicher Ausführung seit vielen Jahren bekanntes.

Schertel.

Analyse von Eisenerzen, welche Phosphorsäure und Titansäure gemeinschaftlich enthalten von Thomas M. Drown und P. W. Shimer (*Americ. Chem. Journ.* 4, 1—7). Wird ein Titansäure und Phosphorsäure haltendes Erz in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Abscheidung von Kieselsäure eingedampft und wieder gelöst, so bleibt eine unlösliche Verbindung von phosphorsaurer Titansäure im Rück-

stande. Dieselbe wird mit kohlen saurem Natron geschmolzen und mit Wasser ausgelaugt, welches titansaures Natron zurücklässt, phosphorsaures und kieselsaures Salz aber in Lösung bringt. (Siehe H. Rose, *Handbuch d. analyt. Chem.* 6. Auflage, 536, d. Ref.) Die Trennung von Phosphorsäure und Kieselsäure geschieht auf übliche Weise. Die von der rückständigen Kieselsäure u. s. w. abfiltrirte salzsaure Lösung wird auf ein geringes Volumen eingeeengt, mit hinreichender Menge Salpetersäure versetzt, um alle Salzsäure durch Eindampfen wegzutreiben, die salpetersaure Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt, und der Niederschlag auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak gelöst, wobei man meist ein trübes Filtrat und einen gelatinösen Rückstand erhält. Sowohl dieser, als auch die — in der Wärme sich gut absetzende — Trübung erhalten nach Angabe der Verfasser wiederum Phosphorsäure und Titansäure. Meistens scheidet sich schon beim Eindampfen der ursprünglichen salzsauren Lösung ein Niederschlag ab, welcher durch Zusatz von Salpetersäure und andauerndes Erwärmen nicht immer gelöst werden kann. Auch dieser enthält Phosphorsäure und Titansäure und muss, wie die vorerwähnten Ausscheidungen, durch Schmelzen mit Natriumcarbonat geschieden werden. Wird zur Bestimmung der Titansäure eine besondere Portion des Erzes mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und die gelöste Schmelze gekocht, so fällt auch hierbei die Verbindung von Phosphorsäure, Titansäure und Eisenoxyd.

Schertel.

Zur massanalytischen Bestimmung des Zinks mittelst Ferrocyankalium von Robert W. Mahou (*Americ. Chem. Journ.* 4, 53—55). Die Angabe Fahlberg's (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 13, 379), dass die Resultate der Zinkbestimmung mittelst Ferrocyankalium durch die Gegenwart von Mangan nicht beeinträchtigt werden, erweist sich irrthümlich. Wenn man zu einer sehr verdünnten, wässrigen Lösung eines Mangansalzes Ferrocyankalium zusetzt, so entsteht ein Niederschlag nicht sofort, wohl aber bei Anwesenheit von Chlorammonium, d. h. unter den Bedingungen des Versuches. Es ist also eine Trennung des Mangans vom Zink durch Fällung des letzteren mittelst Schwefelwasserstoff aus stark essigsaurer Lösung nicht zu umgehen.

Schertel.

Bestimmung von Chlor mit Anwendung der Gooch'schen Filtration von David Lindo (*Chem. News* 45, 193—194). Mittheilung des Verfassers, dass es auch ihm gelungen ist, den Chlorgehalt des reinen Chlorkalium durch Wägung des gefällten Chlorsilbers richtig zu bestimmen und ausführliche Beschreibung aller hierbei von ihm geübten Handgriffe.

Schertel.

Analyse eines vegetabilischen Fettes von Friedr. Reinitzer (*Monatsh. f. Chem.* 3, 266). Verfasser hat ein Pflanzenfett, welches,

wie der mikroskopische Befund der das Fett verunreinigenden Pflanzenreste ergab, von einer Anacardiacee abstammt, untersucht und es aus 57.88 pCt. Stearin und 42.12 pCt. Olein bestehend gefunden. Das gereinigte Fett schmolz bei 41°.

Pinner.

Studien über die photochemische Reaktion des Ferrioxalats von Jodin (*Compt. rend.* 94, 1315). Verfasser, welcher die bekannte durch das Licht bewirkte Zersetzung eines Gemisches von Eisenchlorid und Oxalsäure ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{CO}_2$) zu pflanzenphysiologischen Zwecken, um den Pflanzen die erforderliche Kohlensäure zu liefern, benutzt, hat gefunden, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Zersetzung sehr verschieden stark ist, je nach der Concentration der Flüssigkeiten (so entwickelt eine Lösung, welche $\frac{1}{2}$ Aeq. Fe_2Cl_6 und $\frac{1}{2}$ Aeq. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ im Liter enthält, nur den sechsten bis fünften Theil der Kohlensäure, wie eine Lösung, welche je 3 Aeq. von jedem enthält), dass ferner ein Ueberschuss von Eisenchlorid die Zersetzung sehr herabdrückt (von zwei dieselbe Menge Oxalsäure enthaltenden Lösungen entwickelt diejenige, welche die doppelte Menge Fe_2Cl_6 enthält, nur 15 pCt. CO_2) und dass endlich ein theilweiser Ersatz der Oxalsäure durch Weinsäure die Kohlensäureentwicklung vermindert. Auch Absorption der Wärmestrahlen findet durch dies Gemisch von Fe_2Cl_6 und $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ in hohem Masse statt, so dass dasselbe eine um 5—6° höhere Temperatur annimmt, als eine etwa gleich gefärbte Lösung von Uranyl nitrat oder Kaliumbichromat.

Pinner.

Studien über das Verhalten der Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums von B. Reinitzer (*Monatshefte für Chem.* 3, 249 bis 264). Um den Einfluss der Gegenwart von Chromoxydsalzen bei der Fällung von Eisenoxyd und Thonerde durch Kochen mit Natriumacetat kennen zu lernen, hat Verfasser das Verhalten der drei Acetate in reinem Zustande und in ihrer Mischung bei höherer Temperatur eingehend untersucht und dabei gefunden, dass die Fällung von Eisenoxyd und Thonerde bei Gegenwart von Chromoxyd in der Analyse überhaupt nicht mehr angewendet werden kann. Eine Chromoxydsalzlösung giebt auf Zusatz von Natriumacetat beim Kochen keine Fällung. Die Flüssigkeit nimmt nach kurzem Kochen beim Erkalten eine violette Farbe an und ist jetzt weder durch Alkalien, noch durch Ammoniak noch durch Schwefelammonium, noch durch die Phosphate oder Carbonate der Alkalien, noch durch Baryt oder Bariumcarbonat in der Kälte fällbar. Durch Alkalien wird die Lösung grün und verwandelt sich innerhalb 12 Stunden in eine grüne Gallerte, durch Ammoniak wird sie innerhalb 48 Stunden in eine violette Gallerte verwandelt. Beim Kochen treten die Fällungen durch die oben erwähnten Reagentien (mit Ausnahme von Natriumphosphat) sofort oder nach kurzer Zeit ein. Eine solche durch Kochen mit

Natriumacetat gegen die gebräuchlichen Fällungsmittel passiv gemachte Chromoxydlösung vermag nun ihrerseits einer gewissen Menge von Eisen- oder Aluminiumacetat dieselbe Passivität gegen genannte Reagentien mitzuthellen, nur durch Schwefelammonium erfolgt langsam vollständige Fällung des Eisens. Um alle einschlägigen Verhältnisse genau zu ermitteln, hat Verfasser sich bemüht, von den reinen Acetaten der drei Oxyde auszugehen. Essigsäures Chromoxyd konnte nur in der Weise alkalifrei erhalten werden, dass reines schwefelsäures Chromoxyd, aus Chromsäureanhydrid und schwefliger Säure dargestellt, mit einem kleinen Ueberschuss von Bleiacetat versetzt und die nach mehrtägigem Stehen filtrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit wurde. Beim Verdunstenlassen dieser Lösung im Vacuum erhält man eine violett-schwarze, glasglänzende, amorphe Masse, die in Wasser mit purpurvioletter Farbe löslich ist. Wird dagegen die Lösung gekocht, so bekommt sie nach dem Erkalten einen Stich ins Grüne, während sie beim Eindampfen im Wasserbad eine smaragdgrüne amorphe Masse liefert, die in Wasser mit rein grüner Farbe sich löst. Eine so erhaltene grüne Lösung wird durch Kochen mit einem Ueberschuss von Natriumacetat nach dem Erkalten purpurviolett. Sowohl die grünen wie die violetten Chromacetatlösungen zeigen Reagentien gegenüber dasselbe Verhalten wie die mit Natriumacetat versetzten anorganischen Chromoxydsalze, so dass die oben erwähnte Passivität gegen Fällungsmittel auch dem Chromacetat allein zukommt. — Reines, vollkommen alkali- und ammonfreies Ferriacetat konnte nur auf die Weise dargestellt werden, dass reines Eisenchlorid mit überschüssigem Ammoniak in der Kälte versetzt, das entstandene Ferrihydrat mit heissem Wasser ausgewaschen (heiss gefälltes Ferrihydrat ist unlöslich in Essigsäure) und in warmem Eisessig gelöst wurde. Die so erhaltene blutrothe Lösung kann im kochenden Wasserbad eingedampft werden, ohne dass das Ferriacetat seine Wasserlöslichkeit einbüsst sie kann ferner stundenlang gekocht werden, ohne auch nur eine Opalisirung zu zeigen; setzt man aber ein anderes Salz, besonders ein Alkaliacetat hinzu, so fällt schon beim ersten Aufkochen die gesammte Menge des Eisens nieder. Gleichwohl hat die reine Ferriacetatlösung durch das Kochen eine chemische Veränderung erlitten, denn die vollständig erkaltete Lösung lässt auf Zusatz von Alkaliacetat oder von einer Säure sofort das Eisen herausfallen. — Aluminiumacetat wurde wie das Chromacetat aus reinem Aluminiumsulfat und Bleiacetat dargestellt. Die Lösung verträgt das Eindampfen auf dem Wasserbad nicht, ohne einen unlöslichen Rückstand zu liefern. Dagegen kann die Lösung bei Ersatz des verdampfenden Wassers stundenlang gekocht werden, ohne eine Fällung zu geben. Dabei wird aber die Flüssigkeit opalisirend und dickflüssiger und giebt dann

mit Natriumacetat schon in der Kälte den gallertartigen Niederschlag. Dampft man aber die gekochte Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein, so erhält man eine gummiähnliche Masse, die in kaltem Wasser sich langsam, aber vollständig löst und dann mit Natriumacetat in der Kälte keine Fällung giebt. Versetzt man eine grüne Chromacetatlösung mit wenig Eisenacetat und kocht das Gemisch, so fällt das Eisen heraus, setzt man aber zu einer violetten Chromacetatlösung Eisenacetat, gleichgiltig in welcher Menge, so tritt beim Kochen keine Fällung ein. Ebenso verhält sich die grüne Chromsalzlösung, wenn sie vorher für sich oder mit Natriumacetat gekocht worden ist. Aus solcher Lösung ist alsdann das Eisen auch durch die anderen fällenden Reagentien in der Kälte längere Zeit nicht fällbar.

Pinner.

290. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

F. Wibel in Hamburg. Verfahren zur Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze mittelst Amylalkohol. (D. P. 18226 vom 28. September 1881.) Dies Extractionsverfahren mittelst Amylalkohols beruht auf der ausserordentlichen Löslichkeit des Magnesiumchlorids und Calciumchlorids in Amylalkohol, in welchem Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat u. s. w. so gut wie ganz unlöslich sind, sowie darauf, dass der Amylalkohollösung die Salze durch einfaches Ausschütteln mit Wasser wieder entzogen werden können.

Das Rohsalz direkt oder der Rückstand der Lauge, welche von Kieserit, Steinsalz und anderen Verunreinigungen getrennt ist, wird mit Amylalkohol bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur (bis höchstens 100°) behandelt. Dadurch gehen in Lösung Magnesiumchlorid und -bromid, sowie Chlorcalcium. Ungelöst bleiben Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kieserit und die Verunreinigungen. Aus diesem Rückstand wird durch unzureichende Lösung das Kaliumchlorid extrahirt und durch Krystallisation rein gewonnen. Der dem Kaliumsalz und ebenso dem restirenden Steinsalz etwa anhaftende Geruch der Amylalkoholreste geht beim Lösen in der Wärme oder aber bei dem nachherigen Darren ganz verloren. Die Amylalkoholmutterlauge mit den Magnesium- und Calciumsalzen wird mit Wasser, dem eventuell zur schnelleren Scheidung der Flüssigkeiten etwas Salzsäure zugesetzt werden kann, durchgeführt oder geschüttelt, worauf sich der Amylalkohol oben rein ansammelt, abgehoben und zu neuen Extraktionen verwendet wird, während die darunter befindliche Salzlösung in gewöhnlicher Weise auf Magnesiumpräparate und Brom verarbeitet werden kann. Gegen Belästigung