

## Referate.

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Ueber das Verhältniss der specifischen Wärmen bei Gasen und Dämpfen** von P. A. Müller (*Ann. Phys. Chem.*, N. F., XVIII, 94). Das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum im Gaszustand hat eine grosse Bedeutung für die kinetische Theorie der Gase. Jenes Verhältniss muss nach der Theorie von der Anzahl der Atome im Gasmolekül und von der relativen Bewegung der Atome gegen den Schwerpunkt des Moleküls abhängen. Man hat sich aber bis jetzt vergeblich bemüht, eine Vorstellung von der Art der intramolekularen Bewegungen zu gewinnen, welche jenen Zusammenhang in genügender Uebereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen zu formuliren gestattet hätte. Eine jede Vervollständigung der Erfahrung, wie sie die vorliegende Arbeit bringt, muss daher mit Freuden begrüsst werden. Der Verfasser wendete zur Bestimmung des fraglichen Verhältnisses eine Methode an, die zwar schon 1852 von Assmann (*Pogg. Ann.* 85, 1) vorgeschlagen, aber nicht weiter ausgenutzt worden ist. In einer U-förmigen Röhre wird eine Flüssigkeitssäule (Quecksilber) in Schwingungen versetzt, während die beiden Mündungen der Röhre einmal mit der freien Atmosphäre, das andere mal mit kugelförmigen Gefässen, die mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt sind, communiciren. Durch die Schwingungen werden im letzteren Falle die Gasmassen in den Kugeln abwechselnd ausgedehnt und comprimirt. Die Schwingungsdauer wird dadurch beeinflusst, in ähnlicher Weise und aus demselben Grunde wie die Fortpflanzung der Schallgeschwindigkeit in Gasen. Durch Vergleichung mit der Schwingungsdauer bei offenen Röhrenenden lässt sich das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen nach einfachen Formeln berechnen. Die Versuche des Verfassers erstrecken sich auf 21 Gase und Dämpfe. Die Ergebnisse stimmen im Allgemeinen, trotz der verschiedenen Methoden, gut mit früheren Angaben, soweit solche vorliegen, überein; die Zahlenangaben müssen im Original nach-

gesehen werden. Eine Folgerung daraus, die für den Chemiker von Interesse, möge hier angeführt sein. Strecker (*diese Berichte* XIV, 1555; XV, 2352) hat aus seinen Versuchen geschlossen, dass Chlor, Brom und Jod in ihren Wasserstoffverbindungen die abnormen (zu grossen) Werthe der specifischen Wärme nicht mehr zeigen, die man an denselben Elementen im freien Zustande und in ihren Verbindungen untereinander (ClJ und ClBr) beobachtet. Verfasser findet aber bei allen von ihm untersuchten Halogenverbindungen das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen  $k$  kleiner (und folglich auch die specifische Wärme bei constantem Volum grösser) als bei anderen Gasen mit gleicher Atomzahl. Es ergab sich z. B.:

|  |              |
|--|--------------|
| für Methan, $\text{CH}_4$ . . . . .                            | $k = 1.3160$ |
| » Methylchlorid, $\text{CH}_3\text{Cl}$ . . . . .              | $k = 1.1991$ |
| » Methylenchlorid, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .          | $k = 1.1192$ |
| » Chloroform, $\text{CHCl}_3$ . . . . .                        | $k = 1.1100$ |
| » Aethylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . . . . .     | $k = 1.1257$ |
| » Aethylenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . . . . . | $k = 1.0854$ |
| » Trichloräthan, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ . . . . .   | $k = 1.0371$ |

Der Werth von  $k$  nimmt jedesmal beträchtlich ab, wenn ein Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird. Für Chlorwasserstoff fand Verfasser nahezu den gleichen Werth wie Strecker, 1.3930, der etwas kleiner ist als man an andern zweiatomigen Gasen, die kein Halogen enthalten, beobachtet (z. B. für  $\text{O}_2$   $k = 1.4025$  nach dem Verfasser, für  $\text{H}_2 = 1.401$  nach Masson). Für Bromwasserstoff fand Strecker  $k = 1.431$ , der Verfasser dagegen den bedeutend kleineren Werth 1,3647. (Für freies Chlor ist  $k = 1.323$ , für freies Brom  $k = 1.292$ ). Nach diesen Ergebnissen muss man es für wahrscheinlich halten, dass in allen Halogenhaltigen Gasmolekülen die intramolekulare Beweglichkeit von besonderer Art ist. Der Verfasser macht übrigens darauf aufmerksam, dass auch die Schwefelhaltigen Moleküle kleinere Werthe von  $k$  ergeben als andere Gase mit gleicher Atomzahl. Man vergleiche z. B.  $k$  für  $\text{CO}_2 = 1.2653$ , für  $\text{SO}_2 = 1.2563$  und für  $\text{CS}_2 = 1.1890$ . Demnach scheint im allgemeinen die intramolekulare Beweglichkeit von der Natur der Bestandtheile des Moleküls abhängig, und nicht allein von der Anzahl der Atome, wie man anfänglich geglaubt.

Horstmann.

**Direkte Bestimmung der Verbindungswärme einiger Gase** von F. W. Raabe (*Rec. des trav. chim. des Pays-Bas* I, 158). Die Versuche beziehen sich auf die Bildung von Ammoniumcarbonat und Salmiak aus den gasförmigen Bestandtheilen Ammoniak und Kohlendioxyd resp. Chlorwasserstoff. Als Mittelwerth aus mehreren gut stimmenden Versuchen ergab sich bei 7–12°:

$$(\text{CO}_2, 2\text{NH}_3) = + 39.30 \text{ Cal}; (\text{HCl}, \text{NH}_3) = + 44.46 \text{ Cal}.$$

Die Lösungswärme des Carbamates in Wasser fand Verfasser ( $\text{CO}_2\text{N}_2\text{H}_6, \text{aq}$ ) =  $-3.45$ ; daraus berechnet sich ( $\text{CO}_2, 2\text{NH}_3$ ) =  $42.50$  Cal. oder =  $38.1$  Cal., je nachdem man die nöthigen Daten von J. Thomsen oder von Berthelot entnimmt. Lecher hatte im Mittel von 2 indirekten Versuchen die Zahl  $+37.7$  Cal. gefunden. Bezüglich der Bildungswärme des Salmiaks ist die Uebereinstimmung zwischen verschiedenen Beobachtern leider auch nicht viel besser. Horstmann.

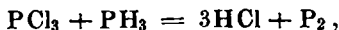
**Studien über die Verbrennung explosiver Gasgemische** von Mallard und Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 2). Die Verfasser theilen Versuche mit über die Entzündungstemperatur explosiver Gasgemische. Sie finden dieselbe für Wasserstoffknallgas ca.  $550^\circ$ , für Kohlenoxydknallgas ca.  $650^\circ$ , für eine Mischung von Methan und Luft unter  $750^\circ$ , wahrscheinlich nahe an  $640^\circ$ . Beimischung fremder Gase verändert die Entzündungstemperatur nur unbedeutend. Die Entzündung wurde dadurch bewirkt, dass man das Gasgemisch in ein erhitztes Porzellanrohr von annähernd bekannter Temperatur eintreten liess. Dabei stellte sich heraus, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd momentan entzündet werden, Methan aber erst nach einigen Sekunden, wenn das Rohr nicht höher als bis zur Entzündungstemperatur erhitzt war. Diese Beobachtung erklärt, warum man nach H. Davy das Grubengas durch einen weissglühenden Eisenstab nicht entzünden kann. Die Hitze des Stabes erzeugt eine Circulation des Gases, welche die dauernde Einwirkung der hohen Temperatur auf dieselbe Gasmenge verhindert. Wendet man statt des Eisenstabes einen umgekehrten eisernen Tiegel an, so erfolgt die Entzündung immer, selbst wenn das Eisen nur rothglühend ist, weil das Gas in der Höhlung des Tiegels mit dem heissen Körper genügend lange in Berührung bleibt. Die Verfasser heben die Bedeutung dieser Thatsachen für die Bergwerkspraxis hervor. Horstmann.

**Ueber die isomeren Zustände der Haloïdsalze** von Berthelot (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 17). Vergl. diese Berichte XV, 75. Horstmann.

**Doppelte Zersetzung der Haloïdsalze des Silbers** von Berthelot (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 21). Vergl. diese Berichte XV, 1075. Horstmann.

**Untersuchungen über das Jodblei** von Berthelot (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 28). Vergl. diese Berichte XV, 3084. Horstmann.

**Wirkung von Trichlorür und Tribromür des Phosphors auf gasförmigen Phosphorwasserstoff** von P. de Wilde (*Bull. de l'Acad. royale de Belg.* [3] III, 771). Die Umsetzung nach der Gleichung



welche nach H. Rose (*Pogg. Ann.* XXIV, 307) stattfinden soll, und

welche an den analogen Verbindungen des Arsens und Antimons beobachtet wird, hält Verfasser nach den vorhandenen calorimetrischen Daten für unwahrscheinlich. Seine Versuche ergaben ihm in der That erstens, dass reines Phosphorwasserstoffgas nur sehr langsam auf Phosphortrichlorid einwirkt. Bei H. Rose's Versuchen, die mit entzündlichem Phosphorwasserstoff angestellt sind, waren vorzugsweise die beigemischten Dämpfe des flüssigen Phosphorwasserstoffs wirksam. Zweitens ist das Produkt der Einwirkung neben HCl nicht Phosphor, sondern fester Phosphorwasserstoff. Die Bildung dieser Verbindung entwickelt eine beträchtliche Wärmemenge, welche die stattfindende Umsetzung exothermisch macht. — Phosphortribromid zersetzt sich rasch mit  $\text{PH}_3$ , gleichfalls unter Bildung von festem  $\text{P}_2\text{H}$ .

Horstmann.

**Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Jodphosphonium** von P. de Wilde (*Bull. de l'Acad. royale de Belg.* [3] III, 774). Verfasser beobachtete beim Uebergiessen von Jodphosphonium mit Phosphortrichlorid eine verwickelte Reaktion, deren Hauptprodukte Chlorwasserstoff, gasförmiger Phosphorwasserstoff, fester Phosphorwasserstoff und Phosphordijodid,  $\text{P}_2\text{J}_4$ , sind. Die Reaktion ist aber besonders merkwürdig dadurch, dass sie unter beträchtlicher Wärmeabsorption stattfindet. Man sieht die Wände des Kolbens, in welchem sie stattfindet, sich reichlich mit Thau bedecken. Der chemische Vorgang erklärt sich nach dem Verfasser durch die leichte Zersetzbarkeit des Jodphosphoniums. Das daraus entstehende  $\text{PH}_3$  reagiert mit  $\text{PCl}_3$ , wie in der vorangehenden Note beschrieben, indem sich HCl und  $\text{P}_2\text{H}$  bilden.  $\text{JH}$  setzt sich mit  $\text{PCl}_3$  in HCl und  $\text{PJ}_3$  um, welches letzteres durch  $\text{PH}_3$  zu  $\text{P}_2\text{J}_4$  reduziert wird. Diese Umsetzungen sind alle exothermisch. Die Wärmeabsorption wird allein durch die Dissociation des Jodphosphoniums bedingt.

Horstmann.

**Ueber die Volumänderungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen und die dabei erfolgenden chemischen Umlagerungen** von E. Wiedemann (*Ann. Phys. Chem. N. F.* XVII, 561). Verfasser hat versucht, aus den Unregelmässigkeiten der Volumänderung beim Erwärmen wasserhaltiger Salze Schlüsse zu ziehen auf etwaige molekulare Veränderungen derselben, in ähnlicher Weise wie früher für Metalllegirungen (*Ann. Phys. Chem. N. F.* III, 327, 1878). Die interessanten Details der angestellten Beobachtungen möge man im Original nachsehen.

Horstmann.

**Ueber die Molekularrefraktion der geschwefelten Kohlen säureäther, nebst einigen Bemerkungen über Molekularrefraktionen im Allgemeinen** von E. Wiedemann (*Ann. Phys. Chem. N. F.* XVII, 577). Vgl. diese Berichte XV, 2892 b.

Horstmann.

**Untersuchungen über die Dauer der Erstarrung überschmolzener Körper** von D. Gernez (*Compt. rend.* 95, 1278). Verfasser hat eine Reihe von Untersuchungen über die Dauer der Erstarrung verschiedener Stoffe bei verschiedenen Temperaturen unter ihrer eigentlichen Erstarrungstemperatur begonnen und theilt die beim Phosphor gewonnenen Resultate jetzt mit. Er lässt den Phosphor in einer 60—70 cm langen, 1.4—2.7 mm weiten U-Röhre erstarren, indem er das eine Ende der Säule mit einem Stückchen festen Phosphors berührt und mit Hülfe eines Chronographen die Zeitdauer bestimmt, innerhalb welcher die durch das Erstarren eintretende Trübung der klaren Flüssigkeit bis zum anderen in gleicher Höhe befindlichen Ende vorgeschritten ist. Zugleich wurde constatirt, dass die vorhergehende Erhitzungstemperatur ebenso wie die Wiederholung des Erhitzens und Erstarrenlassens des Phosphors ohne Einfluss auf die Erstarrungsgeschwindigkeit ist. Die Erstarrung pflanzt sich in jeder Secunde fort: bei 43.8° —1.16 mm, bei 42.9° —8.78 mm, bei 41.4° —56.9 mm, bei 39° —159.7 mm, bei 38° —243.1 mm, bei 36° —353.35 mm, bei 33° —628.9 mm, bei 29° —800 mm, bei 24.9° —1030.9 mm. Pinner.

**Ueber einen Fall physikalischer Isomerie beim Monochlorcampher** von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 95, 1358). Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Campherlösung hat Verfasser früher ausser zwei isomeren Dichlorcamphern einen neuen Monochlorcampher erhalten und beschrieben, welcher von dem bereits bekannten Chlorcampher verschieden ist, bei 83—84° schmilzt und aus Alkohol in voluminösen Prismen krystallisirt. Ausser diesem Chlorcampher kann ein isomerer aus den Mutterlaugen isolirt werden, der nach dem Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, weit leichter löslich ist als der erstere, das Rotationsvermögen  $(\alpha)_j = +57^\circ$  besitzt, bei 100° schmilzt, bei 98° erstarrt, bei 230—237° unter geringer Zersetzung siedet, wie Campher selbst weich ist und nur in mikroskopischen Krystallen erhalten werden kann. Aber beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht er in die bei 83—84° schmelzende, harte, früher beschriebene Modification über, weshalb Verfasser glaubt, dass hier ein Fall physikalischer Isomerie vorliege. Pinner.

**Eine kleine Veränderung am Pyknometer** von Eilhard Wiedemann (*Pogg. Ann.* [2] XVII, 983). Um die Fehlerquellen und Unzuträglichkeiten zu vermeiden, welche der Bestimmung des specifischen Gewichtes pulverförmiger Körper anhaften, besonders solcher, welche durch Auskochen Veränderung erleiden, wendet der Verfasser eine einfache Vorkehrung an, welche gestattet das Pyknometer auszupumpen und im luftleeren Zustande mit Wasser zu füllen. Die hierdurch erzielte Genauigkeit ist eine sehr zufriedenstellende. Zur eingehenderen Kenntnissnahme muss auf die Zeichnung der Originalabhandlung verwiesen werden. Schertel.

**Spritzflasche für heisses Wasser** von Eugen Borgmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 60). Der Kork der Spritzflasche trägt in einer dritten Durchbohrung eine kurz unter dem Austritte abgeschnittene Glasröhre mit gläsernem Durchlasshahn, welcher beim Erhitzen des Wassers geöffnet bleibt. Das Einblaserohr ist unten mit einem Bunsen'schen Kautschukventile versehen.

Schertel.

**Aufbewahrung von Eisenvitriol** von A. Gawalovski (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 33). In die Krystalle des Präparates wird ein mit alkalischer Pyrogallussäurelösung und Glaswolle halb gefülltes Probirglas gesteckt, so dass die Mündung noch genügend hervorrägt. Bei gutem Stöpselverschluss soll sich auf diese Weise aufbewahrtes Eisenvitriol lange halten.

Schertel.

**Eine neue Kältemischung** von J. Moritz (*Chem. Ztg.* 1882, 1374—1375) aus Alkohol und Schnee gab  $-20$  bis  $-30^{\circ}$ .

Gabriel.

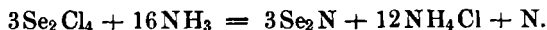
**Die Kohlensäure als Bestandtheil der Atmosphäre** von Ernest H. Cooke (*Philos. Mag.* 14, 387). Es wird das Gesamtgewicht der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure berechnet und die Angaben und ungefähren Schätzungen derjenigen Mengen mitgetheilt, welche durch die verschiedenen organischen und unorganischen Prozesse täglich der Atmosphäre zugeführt und entzogen werden.

Schertel.

**Die Gesamtmenge der Kohlensäure in der Atmosphäre** von John Leconte (*Philos. Mag.* 15, 46. Verfasser berichtigt einen Irrthum von Cooke (siehe vorstehendes Referat) in der Berechnung des Gesamtvolums der Atmosphäre und der darin enthaltenen Kohlensäure und erhält als Gesamtvolum der Luft von homogener Dichtigkeit  $4079611522 \times 10^9$  Cubikmeter. Nimmt man in 10000 Vol. Luft durchschnittlich 4 Vol.  $\text{CO}_2$  an, so ergeben sich als Gesamtmenge der letzteren  $1631845 \times 10^9$  Cubikmeter oder  $3226917 \times 10^9$  Kilogramm.

Schertel.

**Ueber Selenstickstoff** von Verneuil (*Bull. soc. chim.* 38, 548—550). Die von Wöhler (1859) entdeckte Verbindung lässt sich nach dem Verfasser bereiten, wenn man 10 g Selenperchlorid in etwa 1 L Schwefelkohlenstoff vertheilt und trockenes Ammoniak so lange hindurchleitet, bis die anfängliche Rothfärbung verschwindet und die darnach sich abscheidenden braunen Flocken schön hellorange gelb erscheinen; die Fällung wird abfiltrirt und mit Wasser ausgezogen, wodurch Salmiak in Lösung geht, während Schwefelstickstoff (amorph, hellorange) zurückbleibt, welcher an der Luft getrocknet und aus kochendem Schwefelkohlenstoff rein erhalten wird. Man erhält 80 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die Reaktion verläuft wie folgt:



Der bei der Reaction entweichende Stickstoff wurde gemessen, der Schwefelstickstoff selber analysirt (N:Se berechnet 15.02:84.98, gefunden 14.42—15.16:82.75—82.48 pCt.) und\* frei von Wasserstoff befunden. Die Substanz ist unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser, äusserst schwach löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig; ganz trocken explodirt sie ebenso leicht wie Knallsilber, aber schwerer als Jodstickstoff, durch sehr schwachen Stoss oder beim Erhitzen auf 230°. Mit Kali bildet der Körper unter Selenabscheidung Selenid und selenigsaures Salz, während der gesammte Stickstoff als Ammoniak entweicht; ebenso wirkt Salzsäure; Wasser bewirkt erst in der Siedehitze eine langsame Zersetzung.

Gabriel.

**Ueber das Pyroschwefelsäurechlorid** von D. Konowaloff (*Compt. rend.* 95, 1284). Vor einiger Zeit hat Hr. Ogier (*diese Berichte* XV, 726) die Dampfdichte des Pyroschwefelsäurechlorids = 3.74 statt 7.27 gefunden und daraus den Schluss gezogen, dass die Formel  $S_2O_5Cl_2$  halbirt werden und demnach das Atomgewicht des Schwefels zu 16, das des Sauerstoffs zu 8 angenommen werden müsste. Hr. Konowaloff hat deshalb die Versuche wiederholt, sich nach Schützenberger's Methode durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlormethan reines  $S_2O_5Cl_2$  dargestellt und dessen Dampfdichte bestimmt. Wie zu erwarten, zeigte sich dieselbe völlig normal (gefunden 7.2—7.4). Reines Pyroschwefelsäurechlorid siedet bei 153° (Bar. = 752 mm). Er vermuthet, dass Ogier mit einem Pyroschwefelsäurechlorid experimentirt habe, welches mit Schwefelsäurechlorid  $SO_3HCl$ , dessen Gegenwart durch die Analyse nicht leicht erkannt werden kann und dessen Gasdichte wegen seiner Dissociation 2.3 ist, stark verunreinigt gewesen sei. Er hat deshalb reines, bei 153° siedendes  $S_2O_5Cl_2$  mit dem bei ca. 158° siedenden  $SO_3HCl$  zu gleichen Theilen gemischt und gefunden, dass das Gemenge bei 140—146° kochte, während Ogier als Kochpunkt für sein Chlorid 141° angiebt.

Pinner.

**Ueber Pyroschwefelsäurechlorid** von J. Ogier (*Compt. rend.* 96, 66). Wie im vorhergehenden Heft (S. 1284) berichtet worden ist, hat Konowaloff die Dampfdichte des  $S_2O_5Cl_2$ , welche von Ogier früher halb so gross als die Theorie verlangt gefunden worden ist, nochmals bestimmt und ganz normal gleich 7.4 gefunden und dabei angegeben, dass das abweichende Resultat von Ogier wahrscheinlich durch eine Verunreinigung seiner Substanz mit  $SO_3HCl$  veranlasst worden sei. Ogier weist nun diese Vermuthung zurück, ohne jedoch eine Erklärung für die Verschiedenheit der von Konowaloff gewonnenen Resultate zu geben.

Pinner.

**Ueber das Ammoniumsulphhydrat** von Isambert (*Compt. rend.* 95, 1355). Durch Diffusionsgefässe, durch poröse Thongefässe und

durch Messung des Compressionscoëfficienten weist Verfasser nach, dass ein Gemenge von Ammoniak und Schwefelwasserstoff im Gaszustande kein Ammoniumsulfhydrat sei, in gleicher Weise ist die Wärmebindung bei der Verflüchtigung des Ammoniumsulfhydrats (ca. 23 Cal.) ebenso gross, wie die Wärmetönung bei der Bildung der festen Verbindung aus ihren gasförmigen Componenten. Es findet demnach bei der Vergasung vollständige Dissociation der Verbindung statt.

Pinner.

**Ueber die Umwandlung der Nitate in Nitrite** von U. Gayon und G. Dupetit (*Compt. rend.* 95, 1365). Verfasser haben eine Anaërobin in reinem Zustande isolirt, die kleine bewegliche Stäbchen bildet, wenig Sporen giebt und die in hohem Maasse im Stande ist, Nitate zu Nitriten zu reduciren. Als Nährflüssigkeit wird Hühnerbrühe benutzt, in welcher Salpeter gelöst wird und die nach geschehener Aussaat vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt wird. Bis zu 10 g Salpeter pro Liter Flüssigkeit können täglich reducirt werden. Zwar zeigen fast sämtliche Mikroorganismen dem Salpeter gegenüber Reductionsvermögen, aber stets in weit geringerem Grade als die beschriebene Anaërobin.

Pinner.

**Untersuchungen über die untersalpetrigsauren Salze** von Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 96, 30 und 84.) Verfasser haben das untersalpetrigsaure Silber, dessen Zusammensetzung von seinem Entdecker Divers und den Forschern, die sich später mit dieser Verbindung beschäftigt haben (vergl. *diese Berichte* X, 1306, 1508; XV, 1258) zu  $\text{AgNO}$  angegeben ist, behufs Feststellung seiner Bildungswärme dargestellt und analysirt und dabei gefunden, dass es sich schon bei  $100^\circ$  langsam zersetzt, dass deshalb je nach der Dauer des Erhitzens sein Silbergehalt zunimmt, und die Zahlen, die für die Verbindung von den früheren Forschern, welche sämmtlich das Salz bei höherer Temperatur getrocknet haben, gefunden worden sind, falsch sein müssen. Das Salz muss bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln getrocknet werden, es hält dann zwar noch etwas Wasser zurück (1.1—1.5 pCt.), aber es bleibt unzersetzt. Nach ihrer Analyse  $\text{Ag} = 76.1$ ,  $\text{N} = 9.8$ ) ist die Zusammensetzung des Salzes  $\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_5$ , enthält also mehr Sauerstoff, als bisher angenommen worden ist. Um die Richtigkeit ihrer Annahme zu erhärten, haben sie folgende Versuche angestellt. Beim Erhitzen des Salzes im Kohlensäurestrom entsteht Stickoxyd  $\text{NO}$  (14.5 pCt.) und salpetrige Säure  $\text{N}_2\text{O}_3$  (3.7 pCt.) Die Zersetzung findet nach der Gleichung  $\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_5 = \text{Ag}_4 + 2\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_3$  statt, es müssten deshalb 10.6 pCt.  $\text{NO}$  und 13.4 pCt.  $\text{N}_2\text{O}_3$  entstehen, aber der grössere Theil des  $\text{N}_2\text{O}_3$  (9.7 pCt.) wird von dem Silber wieder absorbirt, um Silbernitrit zu bilden:  $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ag} = \text{AgNO}_2 + \text{NO}$ , so dass dadurch die Menge des  $\text{NO}$  auf 14.4 pCt. steigt. In



der That entsteht beim Erhitzen des Silberhyponitrits für sich neben Silber auch Silbernitrit, welches seinerseits erst durch anhaltendes Glühen vollständig zersetzt wird. Zerlegt man das Silbersalz durch eine verdünnte Säure und kocht die resultirende Flüssigkeit, so findet eine complexe Reaction statt, es entweicht Stickstoffoxydul und freier Stickstoff und es entsteht eine kleine Menge Salpetersäure. Oxydirt man das mit verdünnter Salzsäure zersetzte Salz mit Brom (Jod wirkt nicht darauf ein), so werden für jedes Atom Silber 3.5—3.8 Atome Brom verbraucht, nach der Gleichung  $\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_5 + 7\text{H}_2\text{O} + 14\text{Br} = 4\text{AgBr} + 4\text{HNO}_3 + 10\text{HBr}$  sollten 3.5 Atome Brom zur Oxydation nöthig sein. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert nur dann ziemlich übereinstimmende Zahlen, wenn man das Salz in mit Schwefelsäure versetzte überschüssige Chamäleonlösung auf einmal hineinschüttet. Es werden 30 für jedes Molekül verbraucht.

Die Bildung des untersalpetrigsauren Silbers wurde bestimmt durch Oxydation desselben mit Brom und für die Menge  $\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_5$  gleich 18.6 Cal. gefunden. Für die untersalpetrige Säure selbst, welche in verdünntem Zustande sich nicht sofort zersetzt, wurde die Bildungswärme aus der Wärmetönung bei der Zersetzung des Silbersalzes mit verdünnter Salzsäure berechnet und gleich 72 Cal. gefunden.

Pinner.

**Ueber die Reduktion der Sulfate durch die schwefelführenden Algen und über die Bildung natürlicher Metallsulfide** von Plauchud (*Compt. rend.* 95, 1363). Im Anschluss an die Mittheilung von Etard und Olivier (vergl. *diese Berichte* XV, 3091) über die Reduktion der Sulfate durch verschiedene Algen erwähnt Verfasser, dass er bereits seit Jahren die von jenen Forschern angeführten Thatsachen veröffentlicht habe, nur das von Jenen beobachtete Vorkommen von freiem Schwefel in den Algen selbst sei neu. Dass lediglich die Algen die Reduktion der Sulfate veranlassten, habe er durch Verhinderung der Lebensthätigkeit der Organismen mittelst Chloroform und Carbolsäure, wonach jede Reduktion sofort aufhörte, erwiesen. Er hält dafür, dass der natürliche Schwefel sein Vorkommen der Thätigkeit solcher Algen in hervorragendem Maasse zu danken habe. Um dies zu erweisen, habe er Gypsblätter mit Rinnen versehen, die Rinnen mit derartigen Algen angefüllt, je zwei Gypsblätter auf einander gelegt und längere Zeit sich selbst überlassen. In einem Falle waren in der That schon mit blossem Auge sichtbare kleine Schwefelkryställchen entstanden. Bei Gegenwart von Metallsalzen würden dann Schwefelmetalle sich bilden.

Pinner.

In Fortsetzung der langen Reihe von Abhandlungen über die **Abscheidung des Galliums** von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 95 1332) wird die Trennung dieses Metalls von Silber (durch

Salzsäure), von Gold, Palladium und Platin (am besten durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung) besprochen.

Pinner.

**Eine neue Methode der fabrikmässigen Darstellung von Schwefelnatrium** von W. Weldon (*Pharm. Journ.* 1882, 483). Der Verfasser beschreibt die von Helbig erfundene Methode der Schwefelnatriumgewinnung. Werden Sodarückstände unter einem Drucke von fünf Atmosphären mit Wasser behandelt, so setzt sich das Calciumsulfid um in Calciumoxyhydrat und Calciumsulfhydrat; dieses giebt mit Natriumsulfat Gyps und Natriumsulfhydrat. Um dieses in Natriumsulfid zu verwandeln, setzt Helbig der Mischung von Sodarückstand und Natriumsulfat noch Rohsoda zu, deren Gehalt an Aetzkalk und Natriumcarbonat die Entstehung von Calciumcarbonat und Natriumhydrat, und durch die Einwirkung des letzteren auf Natriumsulfhydrat die Bildung von Natriumsulfid veranlasst. Das Natriumsulfat der Mischung kann natürlich auch durch Natriumcarbonat, d. h. also eine grössere Menge Rohsoda ersetzt werden. Durch Eindampfen der Lösung werden zuerst die verunreinigenden Salze ausgeschieden und dann das Sulfid zur Krystallisation gebracht; es scheidet sich aus als gewässertes Salz von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und absorbiert den Sauerstoff der Luft nur sehr langsam. Nach Weldon ist reines Schwefelnatrium kaum schmelzbar.

Schertel.

**Weitere Beobachtungen an Arsenik** von W. A. H. Naylor und J. O. Braithwaite (*Pharmac. Journ.* 1882, 464). Die Verfasser beweisen durch eine Reihe von Versuchen, dass arsensaures Natron durch Kochen mit Oxalsäure keine Reduktion erfahre. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch Oxalsäurelösung beobachteten sie die von Carles (*Compt. rend.* 71, 226) entdeckte Spaltung der Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure durch einen indifferenten Gasstrom.

Schertel.

**Ueber Arsenpentajodid** von B. E. Sloan. Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Virginia von J. W. Mallet (*Chem. News* 46, 194). Arsen und Jod in dem für das Arsenpentajodid geforderten Atomverhältnisse wurden in einer mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre eingeschlossen und  $1\frac{1}{2}$  Stunde auf  $150^\circ\text{C}$ . erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist eine braune krystallische harzglänzende, unter dem Mikroskope gleichartig erscheinende Masse, welche schon bei  $70^\circ\text{C}$ . schmilzt und in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff mehr oder weniger löslich ist. An feuchter Luft wird sie zersetzt. Eine ungefähre Bestimmung des spezifischen Gewichtes ergab den (wahrscheinlich etwas zu niederen) Werth 3.93. Als die Substanz in geschlossener Röhre in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt wurde, bemerkte man bereits beim Schmelzpunkte ein Entweichen geringer Mengen von Jod; aber nachdem das

eine Ende der Röhre sieben Stunden auf  $100^{\circ}$  erwärmt worden war, hatte sich doch nur wenig Jod in dem anderen, auf  $20^{\circ}$  erhaltenem Ende condensirt. Bei weiterem Steigen der Temperatur siedet die Verbindung und die zunächst dem erhitzten Ende condensirten Antheile zeigen noch den Charakter des Rückstandes. Mit steigender Temperatur findet rasche Zunahme der Dissociation statt. — Als zwei Gemische von Arsen und Jod in den Verhältnissen  $\text{As} + 6 \text{J}$  und  $\text{As} + 7 \text{J}$   $\frac{3}{4}$  Stunden auf nur  $100^{\circ}$  erhitzt wurden, zeigten die Rückstände eine Zusammensetzung, welche der Formel  $\text{AsJ}_5$  sehr nahe kam. Arsenrijodid in geschlossener Röhre auf  $165^{\circ}$  erhitzt, erlitt gleichfalls eine mit der Temperatur wachsende, aber weit schwächere Dissociation als das Pentajodid. Löst man das Pentajodid in Schwefelkohlenstoff, so krystallisirt daraus Trijodid. Das Absorptionsspectrum der Lösung verhält sich wie das gemischter Lösungen des Trijodides und freien Jodes. Gleiche Zersetzung bewirkt das Auflösen in Aether.

Schertel.

**Ueber die Löslichkeit des Jodes in Arsenrichlorid** von demselben (*Chem. News* 46, 194). Bei dem Versuche, das Arsenrichlorid mit zwei Atomen Jod zu verbinden, konnten zwar die Kennzeichen einer Verbindung nach constanten Verhältnissen nicht gefunden werden, aber es wurde beobachtet, dass beim Erhitzen in geschlossenen Röhren mit der Temperatur wachsende Mengen Jods im Trichloride sich lösten — bei  $0^{\circ}$  8.42 Theile Jod, bei  $96^{\circ}$  36.89 Theile Jod in 100 Theilen  $\text{AsCl}_3$  — welche beim Erkalten in grossen Krystallen ausschieden.

Schertel.

**Ueber das Leclanché-Element und die Reaktionen der Manganoxyde mit Chlorammonium** von Edward Divers (*Chem. News* 46, 259). Nach den genaueren Untersuchungen des Verfassers finden in dem geschlossenen Leclanché-Elemente folgende Vorgänge statt: Manganhyperoxyd und Zink werden durch die Chlorammoniumlösung in Manganoxydhydrat und Zinkdiammoniumchlorid verwandelt,  $\text{Mn}_2 \text{O}_4 + 2 \text{N H}_3 \text{Cl} + \text{Zn} = \text{Mn}_2 \text{O}_4 \cdot \text{H}_2 + \text{Zn} (\text{N H}_3 \text{Cl})_2$ . Solches künstlich entstandenes Manganoxydhydrat tritt nach den Versuchen des Verfassers mit Zinkdiammoniumchlorid in Wechselwirkung, indem Zink vom Manganoxyd gebunden wird nach der Gleichung  $\text{Mn}_2 \text{O}_4 \cdot \text{H}_2 + \text{Zn} (\text{N H}_3 \text{Cl})_2 = \text{Mn}_2 \text{O}_4 \cdot \text{Zn} + 2 \text{N H}_3 \text{Cl}$ . Sowohl das Manganoxydhydrat als auch der Zinkmanganit bewirken Polarisation, indem sie das Manganhyperoxyd umhüllen und vor der Einwirkung des Salmiaks schützen. Aber auch das Manganoxydhydrat wird von Chlorammoniumlösung angegriffen, indem unter Entbindung von Ammoniak Manganchlorür in Lösung geht und Manganhyperoxyd, mit niedrigeren Oxyden gemischt, zurückbleibt, und wiederum activ wird. Die letztere Reaction ist also eine depolarisirende; sie ist aber langsamer als die erstere

und deshalb muss die Batterie nach dem Gebrauche offen bleiben, um ihre Kraft wieder zu gewinnen. — An der Oberfläche des Zinks ist eine schwache, aber deutliche Ausscheidung von Wasserstoff zu beobachten. — Das Zinkdiammoniumchlorid krystallisiert leicht aus der Salmiaklösung und wurde durch das chemische Verhalten der Krystalle und durch eine Analyse des Herrn Kawakita als solches erwiesen.

Schertel.

**Ueber das Vorkommen von Zink im Zustande vollständiger Vertheilung in den dolomitischen Gesteinen** von Dieulafait (*Compt. rend.* 96, 70). Verfasser hat in dolomitischen Gesteinen verschiedenen Alters und verschiedenen Vorkommens (Muschelkalk, oberer Trias etc.) spectroscopisch Zink nachgewiesen, und zieht daraus den Schluss, dass die Zinkminerale gleichzeitig mit den dolomitischen Gesteinen, also zu den verschiedensten Zeiten sich abgelagert haben. Ausserdem hat er gefunden, dass die Dolomite stets Ammoniak enthalten, zuweilen mehr als 1 kg pro Cubikmeter des Gesteins.

Pinner.

**Das Mangan in den dolomitischen Gesteinen. Ursprung der Salpetersäure, welche oft in den Braunsteinen sich findet**, Notiz von Dieulafait (*Compt. rend.* 96, 125). Alle dolomitischen Gesteine enthalten, wie Verfasser gefunden hat, Mangan, dagegen findet sich keine Spur davon in den magnesiumfreien Kalksteinen, so dass also das Vorkommen von Mangan an die Gegenwart von Magnesium gebunden ist. Verfasser hat vornehmlich die in Rissen und Sprüngen vorhandenen kleinen Ablagerungen sehr reich an Braunstein gefunden. Andererseits findet sich in den Dolomiten stets Ammoniak und durch die Oxydation desselben kommt es, dass häufig, wie St. Claire Deville bereits gefunden hat, in den Braunsteinen sich Salpetersäure findet. Verfasser unterscheidet zweierlei Arten in der Ablagerung von Braunsteinen. Dieselben sind stets aus den Primordialschichten (als Carbonat) vom Meer losgelöst und entweder suspendirt geblieben und deshalb in der Nähe ihrer Lagerungsstätte wieder abgesetzt worden, oder sie wurden gelöst und haben sich viel später an entfernten Orten, wenn die Bedingungen günstig waren, ausgeschieden. Im ersten Falle enthalten sie stets reichlich Schwerspath aus den Primordialgesteinen, im zweiten Falle höchstens geringe Spuren davon. Wenn die Ablagerung vor Entstehung organischen Lebens geschehen ist, dann enthalten die Braunsteine keine Salpetersäure, entstand aber die Absetzung später, dann gelangte durch Oxydation des von der organischen Materie stammenden Ammoniaks Salpetersäure in die Manganverbindung.

Pinner.

**Ueber den Dopplerit von Aussee** von W. Demel (*Monatsheft für Chem.* 3, 763—769; vergl. diese *Berichte* XV, 2961).

Pinner.

**Ueber das Rosten des Eisens** durch (*Dingler's polyt. Journ.* 246, 377—382). Nach R. Akermann (*Jernkontorets Analer* 1882) entsteht beim Rosten des Eisens unter Entwicklung von Wasserstoff, welcher mit Stickstoff Ammoniak erzeugt, Ferrocyanat, welches sehr rasch grösstentheils in mit Eisenoxydul gemischtes Eisenoxydhydrat übergeht; daher der Gehalt des Rostes an Eisenoxydul, sowie an Kohlensäure und Ammoniak. Bereits entstandener Rost saugt Feuchtigkeit und Säuren aus der Luft auf, wodurch das Rosten auf's Neue befördert wird. Die Rostneigung des Eisens wird nicht nur durch die in der Luft und im Wasser vorhandenen Säuren, sondern auch durch einige im Meerwasser gelösten Salze, ferner durch partielle Bedeckung mit einem im Vergleich zum Eisen negativen Stoff (Glühspahn, Zinn etc.) und durch Fett, sobald es erst sauer (ranzig) geworden, begünstigt; durch Berührung mit stärker positiven Metallen z. B. Zink wird das Eisen, dagegen vor Rost geschützt. Sind die mit dem Eisen legirten stärker positiven oder negativen Elemente ungleichmässig durch die Masse vertheilt, so wird das Rosten befördert; andernfalls erschweren die negativen Elemente (Schwefel ausgenommen) das Rosten. Für das Verständniss der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Eisensorten (Schmiede-, Roh-, Spiegeleisen) ist ausserdem die verschiedene Dichte zu berücksichtigen. W. Parkers (*Journ. of the Iron and Steel Institute* 1881, 1, 39) hat verschiedene Eisensorten theils mit, theils ohne Glühspahn langandauernden Rostversuchen (in kaltem und heissem Wasser und in Luft) ausgesetzt. Die Resultate sind nicht in der Kürze wiederzugeben.

Gabriel.

### Organische Chemie.

**Ueber Alkoholate und deren Zersetzung durch Hitze** von A. Destrem (*Ann. chim. phys.* V, 27, 5—73). In der vorliegenden ausführlichen Abhandlung, von welcher eine vorläufige Mittheilung bereits vor mehr als zwei Jahren erschienen ist (vergl. *diese Berichte* XIII, 1355) bespricht Verfasser eingehend die Darstellung und Zersetzung der Alkoholate des Baryums und des Calciums. Die einwerthigen Alkohole (Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol) wurden in einem eisernen Autoclaven mit je zwei Aequivalenten Aetzkalk oder Aetzbaryt einige Stunden auf 110—120° erhitzt, wobei die Reaktion nach der Gleichung  $2C_2H_5O + 2BaO = (C_2H_5O)_2Ba + Ba(OH)_2$  verlief. Die Alkoholate, weisse, feste Massen, sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich, namentlich die Baryumalkoholate. Beim Einleiten

von trockener Kohlensäure in eine concentrirte Lösung von Baryumäthylat entsteht eine gelbliche, amorphe Masse von Baryumäthylcarbonat,  $(C_2H_5O_3)_2Ba$ , welche durch Wasser sofort in Kohlensäure, Alkohol und Baryumcarbonat zersetzt wird. Eigenthümlich ist es, dass beim Erhitzen die Baryumalkoholate in anderer Weise sich zersetzen, wie die Calciumalkoholate, und zwar erhält man aus den Baryumalkoholaten nur Spuren von flüssigen Zersetzungsprodukten, in sehr grossen Quantitäten gasförmige Produkte, nämlich das dem Alkohol entsprechende Olefin,  $C_nH_{2n}$ , Grubengas und Wasserstoff; während bei der trockenen Destillation der Calciumalkoholate beträchtliche Mengen von flüssigen Produkten, vornehmlich Ketone, entstehen. Das Mengenverhältniss der gasförmigen Stoffe bei der Zersetzung der Baryumalkoholate ändert sich mit dem Molekulargewicht des Alkohols, während die Quantität des entstehenden Wasserstoff nahezu constant bleibt, nimmt die Menge des Olefins ab, die Menge des Grubengases zu mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols. So bestand das aus Baryumäthylat erhaltene Gasgemenge dem Volumen nach aus 46 pCt. Aethylen (und etwas Propylen), 27.8 pCt. Grubengas und 26.2 pCt. Wasserstoff, das aus Baryumpropylat erhaltene aus 23.5 pCt. Propylen (und etwas Aethylen), 48.2 pCt.  $CH_4$  und 28.3 pCt. H, das aus Baryumbutylat gewonnene aus 16.5 pCt. Butylen (neben etwas Aethylen), 57.7 pCt.  $CH_4$  und 25.8 pCt. H, endlich das aus Baryumamylat gewonnene aus 12 pCt. Amylen, 66 pCt.  $CH_4$  und 22 pCt. H. Die Gase wurden zur Analyse durch Brom, dann durch Natronlauge, schliesslich in ein Eudiometer geleitet und dort verbrannt. Kohlenoxyd entsteht nicht, dagegen reichlich Kohlensäure, welche mit dem Baryt verbunden zurückbleibt.

Bei der trockenen Destillation der Calciumalkoholate entsteht neben den Ketonen in sehr geringer Menge ein stark nach Minze riechendes Oel, dessen Natur nicht hat aufgeklärt werden können. Das Aethylat liefert hierbei Aceton, daneben gasförmige Produkte, in denen 7 pCt. eines Gemisches von Aethylen und Propylen, 13.6 pCt.  $CH_4$  und 79.4 pCt. H enthalten waren; das Propylat liefert Diäthylketon (Sdp. 100—105°) und als Gase: 6.5 pCt. eines Gemisches von Propylen und Aethylen, 15 pCt.  $CH_4$  und 78.5 pCt. H; das Butylat liefert Diisopropylketon,  $C_7H_{14}O$ , (Sdp. 145—150°) und als Gase: 6.8 pCt. Olefine, deren Zusammensetzung nicht hat ermittelt werden können, 16.2 pCt.  $CH_4$  und 77 pCt. H; das Amylat endlich liefert das Keton,  $C_9H_{18}O$ , (Sdp. 180—190°) und als Gase: 4.7 pCt. Olefine, 14.1 pCt.  $CH_4$  und 81.2 pCt. H.

Die Glycerate des Baryums und Calciums konnten nicht in geschlossenen Gefässen hergestellt werden, weil die Röhren sämmtliche in Folge weiter gehender Zersetzungen sprangen. Es wurde deshalb

in offenen Kolben Glycerin mit der nöthigen Menge Base auf etwa  $70^{\circ}$  erwärmt, wobei die Masse flüssiger wird und reichlich Wasserdämpfe entwickelt, alsdann möglichst schnell und möglichst stark abgekühlt. Wenn die Kühlung nicht schnell genug geschieht, wird namentlich bei der Baryumverbindung die Reaktion so heftig, dass die Masse zum Glühen sich erhitzt. Die Verbindungen haben die Zusammensetzung  $C_3H_6O_3Ba$  und  $C_3H_6O_3Ca$  und zersetzen sich nur langsam an feuchter Luft. Beim Erhitzen zersetzt sich das Baryumglycerat mit solcher Heftigkeit, dass die Gefässe leicht zerschmettert werden. Um die Zersetzungsprodukte untersuchen zu können, muss deshalb das Glycerat mit Quarzsand oder fein gepulvertem Glas vermischt werden. Es entstehen fast ausschliesslich gasförmige Produkte, welche aus 1.5 pCt. Propylen, 4.9 pCt. Grubengas und 93.6 pCt. Wasserstoff bestehen. Dagegen entstehen bei der Zersetzung des Calciumglycerats neben Carbonat in grosser Menge flüssige Produkte, während die gasförmigen hauptsächlich aus Wasserstoff (97.8 pCt.) und Grubengas (2.2 pCt.) bestehen. Unter den flüssigen Produkten befinden sich ausser Wasser Aldehyde, Ketone und Alkohole, die in der Weise von einander getrennt wurden, dass sie, nachdem sie durch Pottasche vom Wasser befreit worden waren, mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt wurden, um die Aldehyde und Ketone in feste Verbindungen überzuführen, welche letzteren für sich weiter untersucht wurden. So konnten nachgewiesen werden: Aldehyd,  $C_2H_4O$ , Aceton, Propion,  $C_5H_{10}O$ , vom Siedepunkt  $100-103^{\circ}$ , ein Keton,  $C_6H_{12}O$ , welches bei  $123-125^{\circ}$  siedet, ferner bei  $140-145^{\circ}$  siedendes Butyron, dann Mesityloxyd,  $C_6H_{10}O$ , und Phoron,  $C_9H_{14}O$ , ausserdem als Alkohole Methylalkohol, Aethylalkohol, dann ein Alkohol der Allylreihe,  $C_6H_{12}O$ , welcher eingehend untersucht worden ist und höher siedende, nicht näher beschriebene Produkte. Der Alkohol  $C_6H_{12}O$  ist eine farblose, leicht bewegliche, bei  $137^{\circ}$  siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.891 bei  $10^{\circ}$ ; er ist in 15 Theilen Wasser löslich und löst Kalium und Natrium unter Wasserstoffentwicklung zu den Alkoholaten  $C_6H_{11}KO$  und  $C_6H_{11}NaO$ . Er vereinigt sich mit 2 Atomen Chlor zu  $C_6H_{12}OCl_2$ , einer bei  $205-210^{\circ}$  siedenden, kaum in Wasser löslichen, durchdringend riechenden, allmählich braun werdenden Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.4 bei  $12^{\circ}$ , die beim Erhitzen mit Kalilauge Salzsäure abspaltet und in Chorhexylenalkohol,  $C_6H_{11}ClO$ , übergeht. Letzterer ist eine angenehm riechende, bei  $185-187^{\circ}$  siedende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit. Der Hexylenalkohol,  $C_6H_{12}O$ , vereinigt sich ferner mit Brom zu  $C_6H_{12}OBr_2$ , welches ein stark und unangenehm riechendes am Licht schnell braun werdendes Oel ist, bei  $252-254^{\circ}$  siedet, das spec. Gewicht 1.99 bei  $15^{\circ}$  besitzt und unlöslich in Wasser ist. Mit Kalilauge erhitzt, liefert es Bromhexylenalkohol,  $C_6H_{11}BrO$ . — Das Chlorid,  $C_6H_{11}Cl$ , mittelst Phosphortrichlorid aus dem Alkohol darge-

stellt, ist ein bei 70—71° siedendes Oel, in verdünntem Zustande sehr angenehm, in concentrirtem Zustande durchdringend riechend, brennend schmeckend, kaum löslich in Wasser. Das Bromid,  $C_6H_{11}Br$ , durch Eintropfenlassen von mit dem gleichen Volum verdünnter Schwefelsäure in ein Gemisch des Alkohols  $C_6H_{12}O$  und Bromkalium dargestellt, ist ein stechend riechendes, allmählich sich bräunendes, bei 99—100° siedendes Oel vom spec. Gewicht 1.35 bei 12°. Das Jodid,  $C_6H_{11}J$ , mittelst Jodphosphor erhalten, siedet bei 130—132°, hat das spec. Gewicht 1.92 bei 10°, besitzt stechenden unangenehmen Geruch und bräunt sich ziemlich schnell am Licht. Das Chlorid,  $C_6H_{11}Cl$ , vereinigt sich leicht mit Brom zu  $C_6H_{11}ClBr_2$ , welches bei 218—220° siedet, durchdringend riecht, an der Luft braun wird und in einer Kältemischung nicht erstarrt. — Das Sulfid,  $(C_6H_{11})_2S$ , aus dem Jodid mittelst Schwefelkalium dargestellt siedet bei 168—170°, besitzt unangenehmen Geruch, färbt sich an der Luft gelb und ist sehr wenig in Wasser löslich. — Das Acetat,  $C_6H_{11}O \cdot C_2H_3O$ , aus dem Jodid mittelst Silberacetat gewonnen, siedet bei 145°, besitzt angenehm ätherischen Geruch und ist kaum in Wasser löslich. — Das Benzoat,  $C_6H_{11}O \cdot C_7H_5O$ , in analoger Weise dargestellt, krystallisirt in gelben Prismen, schmilzt bei 105°, kocht bei 275—280° und besitzt angenehmen Geruch. — Der Hexylenäther,  $(C_6H_{11})_2O$ , aus dem Jodid mittelst Quecksilberoxyd dargestellt, ist eine nach und nach gelb werdende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, kocht bei 116—118° und besitzt durchdringenden an Rettig erinnernden Geruch. — In Schwefelsäure löst sich der Alkohol  $C_6H_{12}O$  mit purpurrother Farbe und liefert Hexylenschwefelsäure, deren Baryumsalz dargestellt und analysirt worden ist. — Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert der Alkohol die entsprechende Säure  $C_6H_{10}O_2$ , welche eine farblose, ähnlich der Buttersäure riechende Flüssigkeit ist und deren Salze amorphe, meist sehr leicht lösliche Massen sind. Beim Schmelzen mit Kali liefert die Säure Buttersäure und Essigsäure, so dass Verfasser sie als mit der Brenzterebinsäure identisch erklärt.

Pinner.

**Zersetzung der Ameisensäure durch die dunkle Entladung** von Maquenne (*Compt. rend.* 96, 63). Leitet man den elektrischen Entladungsstrom durch gasförmige Ameisensäure, so wird dieselbe (je nach dem Druck, der jedoch höchstens 100 mm betragen darf, weil sonst Funken überspringen, in etwas verschiedener Weise) zersetzt in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff. So wurden gefunden: für den Druck von

|        | 2—3 mm | 10 mm | 20 mm | 30 mm | 100 mm |
|--------|--------|-------|-------|-------|--------|
| $CO_2$ | 28.4   | 30.8  | 31.7  | 35.5  | 38.5   |
| $CO$   | 46.3   | 38.6  | 35.1  | 29.6  | 25.4   |
| $H$    | 25.3   | 30.6  | 33.2  | 34.9  | 36.1   |



Verfasser glaubt, dass die Ameisensäure durch den elektrischen Strom zunächst in  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  zersetzt werde und dass alsdann in secundärer Reaktion aus diesen beiden  $\text{CO}_2 + \text{H}$  entstehen. Daher steigt bei höherem Druck der Gehalt an Kohlensäure und Wasserstoff, während die Menge des Kohlenoxyds sich vermindert, weil unter höherem Druck Kohlenoxyd und Wasser länger dem Einfluss der Elektrizität ausgesetzt sind. In der That bildet sich beim Durchleiten des elektrischen Stroms durch feuchtes Kohlenoxyd (selbstverständlich in genügend verdünntem Zustande, um die Entstehung von Funken zu vermeiden) Kohlensäure und Wasserstoff bis zu einem bestimmten Maximum. So wurden erhalten nach 3 Minuten 14.3  $\text{CO}_2$ , 14.3 H und 71.4 CO, nach 1 Stunde 49.5  $\text{CO}_2$ , 47.6 H und 2.9 CO, nach 3 Stunden 48.3  $\text{CO}_2$ , 47.7 H und 4.0 CO. Es wirkt demnach der dunkle Entladungsstrom auf Ameisensäure wie hohe Temperatur.

Pinner.

**Ueber Imide zweibasischer Säuren** von Max Landsberg (*Ann.* 215, 172—213). Um einen Beitrag zur Entscheidung der Frage,

ob die Imide zweibasischer Säuren die Constitution  $\text{C}_x\text{H}_y \left\{ \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$

oder wie jetzt allgemein angenommen wird  $\text{C}_x\text{H}_y \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right. \rightarrow \text{NH}$  sei, hat

Verfasser Phtalimid und Succinimid näher untersucht, eine Reihe von Salzen aus beiden dargestellt, namentlich aber die Aethylverbindungen daraus darzustellen versucht, um aus der Zersetzung derselben durch Hitze einen Schluss auf die Natur der Imide ziehen zu können. Denn diese Zersetzung musste im ersteren Falle Aethylalkohol, im zweiten dagegen Aethylamin liefern. Uebrigens hat bereits Menschutkin (*Ann.* 162, 170) aus Silbersuccinimid und Jodäthyl Aethylsuccinimid darzustellen vergebens sich bemüht und lediglich regenerirtes Succinimid erhalten.

Das Phtalimid, durch Destillation von phtalsaurem Ammoniak bereitet, zeigte den Schmelzpunkt 228—229°. In weingeistiger Lösung mit weingeistiger Kalilauge versetzt liefert es das Kaliumsalz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{NK}$ , als einen in weissen Blättchen krystallisirenden Niederschlag, der unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser ist und bei längerem Kochen damit in phtalaminsaures Salz übergeht. Das Natriumsalz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{Na}$ , entsteht erst auf Zusatz von Aether zu dem Gemisch der alkoholischen Lösungen als fein krystallinischer Niederschlag. Das Baryumsalz,  $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes in weissen, glänzenden Blättchen aus. Es zersetzt sich schon bei 100°. In analoger Weise wurden erhalten das Magnesiumsalz,  $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Mg}$ , als weisser pulveriger, das Silbersalz,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{Ag} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , als weisser käsiger, bei 100° wasserfrei

werdender, das Quecksilbersalz,  $(C_8H_4O_2N)_2Hg$ , als weisser, pulveriger Niederschlag. Das Kupfersalz und das Bleisalz konnten nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Phtalimidsilber giebt mit Jodäthyl regenerirtes Phtalimid, nur in sehr kleiner Menge entsteht nebenher eine Verbindung, deren Natur nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Das phtalaminsaure Kalium,  $C_8H_6O_3NK$ , welches beim Kochen von Phtalimidkalium mit Wasser entsteht, ist sehr leicht in Wasser löslich. Das aus ihm dargestellte Silbersalz,  $C_8H_6O_3NAg$ , ist ein weisser, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender Niederschlag. Das Baryumsalz,  $(C_8H_6O_3N)_2Ba + H_2O$ , ist eine in Wasser leicht lösliche Krystallmasse.

Die Salze des Succinimids sind fast sämmtlich in Wasser löslich und gehen leicht in die entsprechenden succinaminsauren Salze über. Das Kaliumsalz,  $C_4H_4O_2N.K$ , fällt auf Zusatz von Aether zur weingeistigen Lösung des Gemisches von Imid und Kaliumhydrat entweder wasserfrei in kleinen Nadeln oder mit  $\frac{1}{2} H_2O$  als weisses Pulver nieder. In wässriger Lösung geht es schon bei gewöhnlicher Temperatur in succinaminsaures Kalium,  $C_4H_6O_3N.K$ , über, welches stark hygroskopische Eigenschaften besitzt. Das Succinaminatrium,  $C_4H_4O_2N.Na$ , scheidet sich in sehr hygroskopischen Nadeln ab. Das Baryumsalz,  $(C_4H_4O_2N)_2Ba + 2\frac{1}{2} H_2O$ , konnte nur aus Succinimid und Baryumäthylat als Niederschlag erhalten werden. Bei Gegenwart von Wasser geht es sehr leicht in succinaminsaures Salz über. Das Magnesiumsalz konnte nicht dargestellt werden. Das Silbersalz,  $C_4H_4O_2N.Ag + \frac{1}{2} H_2O$ , ist aus dem Kaliumsalz mittelst Silbernitrat als weisser, krystallinischer Niederschlag zu erhalten. Aus einer heissen alkoholischen, mit sehr wenig Ammoniak versetzten Succinimidlösung scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz wasserfrei in langen Nadeln aus. Das Quecksilbersalz,  $(C_4H_4O_2N)_2Hg$ , wurde nach der Methode von Dessaignes durch Auflösen von Quecksilberoxyd in heisser, alkoholischer Succinimidlösung in kleinen, glänzenden Nadeln erhalten. Auf Zusatz von Kupferacetat zu Succinimidnatrium entsteht ein violetter Niederschlag, der sich sofort wieder löst und beim Verdunsten der Lösung scheidet sich ein hellblaues, voluminöses Pulver ab, welches  $3(C_8H_8O_4N_2Cu + 3H_2O) + Cu(OH)_2$  zusammengesetzt und bei  $100^\circ$  in das Salz  $C_8H_8O_4N_2Cu + 2H_2O + Cu(OH)_2$  übergehen soll. Endlich ist es Verfasser auch gelungen, aus Succinimidnatrium und Jodäthyl Aethylsuccinimid, wenn auch in nicht ganz reinem Zustande, zu gewinnen, indem eine absolut alkoholische Lösung von Succinimid mit der berechneten Menge Natriumäthylat und Jodäthyl versetzt sich selbst überlassen, alsdann durch Einleiten von Kohlensäure sämmtliches noch gelöstes Natrium entfernt und das Filtrat der Destillation unterworfen

wurde. Der bei 232—234° übergehende Antheil hatte die Zusammensetzung des Aethylsuccinimids und lieferte bei der Destillation mit Kaliumhydrat Aethylamin, sodass dadurch wieder ein Beweis für die gewöhnlich angenommene Constitution des Succinimids  $C_2H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle NH$  geliefert worden ist.

Pinner.

**Ueber die Krystallisation des Chlorhydrats** von A. Ditte (*Compt. rend.* 95, 1283). Verfasser theilt mit, dass die bei der Bereitung des Chlorhydrats erhaltenen nicht messbaren Krystalle sehr schön gewonnen werden können, wenn man die Krystallmasse in eine U-Röhre einschliesst, in gewöhnlicher Weise durch Erwärmen des einen Schenkels der Röhre das Hydrat zersetzt und flüssiges Chlor darstellt und dann die Röhre in einem Raum, dessen Temperatur wenig wechselt, so stehen lässt, dass der das flüssige Chlor enthaltende Schenkel in freier Luft, der andere Schenkel in einem mit Wasser gefüllten Gefäss sich befindet. Innerhalb eines Jahres entstehen 2 bis 3 mm grosse, stark glänzende octaëdrische Krystalle, die dem regulären System anzugehören scheinen.

Pinner.

**Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums** von A. Renard (*Compt. rend.* 95, 1286). Verfasser hat aus den an leichtesten flüchtigen Destillationsprodukten des Colophoniums einen bei 35—40° siedenden Kohlenwasserstoff, der sich als Amylen erwies und ein bei 67—70° siedendes Oel von der Zusammensetzung  $C_6H_{12}$ , welches jedoch ein Gemenge verschiedener Hexylene ist, isolirt. Mit Jodwasserstoffsäure auf 165° erhitzt lieferte das Gemenge ein bei 155—175° siedendes Gemisch von Hexyljodiden, die mit Silberacetat neben regenerirtem Hexylen Hexylenacetate und höher siedende Produkte lieferten. Durch Schwefelsäure wird es nur zum Theil polymerisirt, ein Theil wird selbst durch rauchende Schwefelsäure nicht angegriffen. Die Quantität dieser niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe ist sehr gering gegenüber der Menge der über 100° siedenden.

Pinner.

**Ueber die Ursache der sauren Reaktion mancher Papiersorten** von Haerlin (*Dingl. polyt. Journ.* 246, 195—196). Der Umstand, dass schwefelsaure Thonerde, welche bekanntlich sauer reagirt, in Weingeist etwas löslich ist, lässt es ungewiss, ob die von Feichtinger (*diese Berichte* XV, 2932) untersuchten Papiersorten wirklich freie Schwefelsäure enthielten. Uebrigens kann die saure Reaktion des Papiers auch durch basische Thonerdesalze bedingt sein. Gabriel.

**Ueber Trinitroderivate des Benzols und Toluols** von Paul Hepp (*Ann.* 215, 344—375). Wie Verfasser bereits in *diesen Berichten* XIV, 402 kurz mitgetheilt hat, lässt sich Dinitrobenzol durch Salpeterschwefelsäure in Trinitrobenzol überführen. 40 g Metadinitro-

benzol werden mit 300 g krystallisirter Pyroschwefelsäure und 120 g rauchender, durch vorherige Destillation mit 2 Theilen Schwefelsäure noch mehr entwässerter Salpetersäure einen Tag lang auf 80°, dann 2 Tage auf 120° in langhalsigen, mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben erhitzt, die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, der Niederschlag mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. vom angewandten Dinitrobenzol. Das Trinitrobenzol ist wenig in kaltem, leichter in kochendem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Aceton, sehr leicht in Benzol löslich, im Benzoldampf zerfliesslich. In Wasser ist es nicht ganz unlöslich. Es krystallisirt in weissen, seidenglänzenden, rhombischen Blättchen oder Nadeln ( $a : b : c = 0.9540 : 1 : 0.7330$ ; beobachtete Formen 111, 010, 100, 110, 121, 120), schmilzt bei 121—122°, lässt sich in kleinen Mengen sublimiren, verpufft aber bei raschem Erhitzen. Die Reduktion des Trinitrobenzols mit Schwefelammonium ergab kein günstiges Resultat; mit Zinn und Salzsäure reducirt liefert das Trinitrobenzol leicht lösliches Zinndoppelsalz des Triamidobenzols,  $C_6H_3(NH_2)_3 \cdot 3HCl \cdot SnCl_2$ , aus welchem das salzsaure Salz durch Entzinnen und Verdunstenlassen im Vacuum erhalten werden konnte. Beim Erwärmen der Lösung des Chlorhydrats zersetzt sich das Salz unter Schwärzung. Seine Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, wie das Triamidophenol. Die Oxydation des Trinitrobenzols mittelst Ferricyankalium ist in *diesen Berichten* XIII, 2346 beschrieben. Mit aromatischen Aminbasen liefert das Trinitrobenzol molekulare Verbindungen, die sich langsam schon beim Liegen an der Luft durch verdünnte Säuren sofort zersetzen. Die Verbindung mit Anilin  $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot C_6H_7N$  scheidet sich auf Zusatz von Anilin zu einer alkoholischen Lösung des Trinitrobenzols als dunkelrother Niederschlag aus, der aus Benzol umkrystallisirt werden kann. Die Verbindung mit Dimethylanilin,  $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot C_6H_5N(CH_3)_2$ , ist ein dunkelvioletter Niederschlag, der bei 106° bis 108° schmilzt. Ebenso giebt es mit Ortho- und Paratoluidin rothe Fällungen, mit *m*-Phenylendiamin schwarzviolette Niederschläge. Durch kaustische Alkalien wird das Trinitrobenzol unter Blutrothfärbung und Bildung von salpetrigsaurem Salz anscheinend zu nitrirtem Phenol zersetzt. Cyankalium giebt in heftiger Reaktion mit Trinitrobenzol ein schwarzes Kaliumsalz, das nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Das Trinitrobenzol konnte nicht höher nitriert werden. Das wie das beschriebene Trinitrobenzol bereitete Nitrirungsprodukt des *p*-Dinitrobenzols, dem die Constitution 1.2.4 zukommen musste, konnte nicht in reinem Zustande isolirt werden. Doch wurden seine Zersetzungsprodukte mit Ammoniak (das Dinitranilin), mit Anilin (das bei 153° schmelzende Dinitrophenylanilin), endlich mit Natronlauge (*α*-Dinitrophenol) dargestellt und analysirt.

Das von Wilbrand und von Tiemann beschriebene ( $\alpha$ -)Trinitrotoluol krystallisirt in rhombischen Tafeln ( $a:b:c = 0.7586:1:0.5970$ ; Flächen: 110, 010, 210, 011) und verbindet sich ebenfalls mit aromatischen Aminen: die Anilinverbindung bildet lange, rothe, bei  $83-84^\circ$  schmelzende Nadeln, die Dimethylanilinverbindung dunkelviolette Nadeln. Das von Beilstein und Kuhlberg beschriebene ( $\beta$ -)Trinitrotoluol ist, wie schon die Verfasser vermutheten, ein Gemenge von zwei Isomeren, von denen das leichter lösliche  $\beta$ -Trinitrotoluol bei  $112^\circ$ , das schwerer lösliche  $\gamma$ -Trinitrotoluol bei  $104^\circ$  schmilzt. Das  $\gamma$ -Trinitrotoluol ist sehr wenig in kaltem, viel leichter in heissem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, Benzol und Aceton löslich, bildet sechsseitige, rhombische Täfelchen ( $a:b:c = 0.9373:1:0.6724$ ; Formen: 010, 111, 120, 021, 001), verwandelt sich bei längerem Stehen mit weingeistigem Ammoniak in ein bei  $192-193^\circ$  schmelzendes, in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Acetons, sehr schwer lösliches Dinitrotoluidin,  $C_7H_5(NO_2)_2NH_2$ , beim Stehen mit Anilin in ein bei  $142^\circ$  schmelzendes Dinitrotolylphenylamin,  $C_7H_5(NO_2)_2NH.C_6H_5$ , beim Erwärmen mit Natronlauge anscheinend in ein Dinitrokresol. Das  $\beta$ -Dinitrotoluol bildet wasserhelle, asymmetrische Prismen ( $a:b:c = 0.6657:1:0.6228$ ; Formen: 110,  $\bar{1}\bar{1}0$ , 011, 001,  $01\bar{1}$ ,  $10\bar{1}$ , 010, 011) und liefert mit alkoholischem Ammoniak ein bei  $94^\circ$  schmelzendes, in heissem Alkohol, in Aether und Eisessig ziemlich leicht, in Aceton sehr leicht lösliches Dinitrotoluidin.

Das  $\alpha$ -Trinitrobenzol und das  $\alpha$ -Dinitrotoluol, in welchen die Nitrogruppen die Stellung 1.3.5 besitzen, verbinden sich also mit Anilin, während das  $\beta$ -Trinitrobenzol und das  $\beta$ - und  $\gamma$ -Trinitrotoluol durch Anilin unter Ersetzung einer Nitrogruppe durch den Anilinrest zersetzt werden. Es ist dies eine Bestätigung des von Laubenheimer (*diese Berichte* XIV, 1826) ausgesprochenen Gesetzes, dass von zwei oder mehreren benachbarten Nitrogruppen die eine sehr leicht austauschbar ist.

Pinner.

**Ueber Additionsprodukte von Nitroderivaten mit Kohlenwasserstoffen** von Paul Hepp (*Ann.* 215, 375—380). Das Trinitrobenzol, das *m*- und *p*-Dinitrobenzol, das gewöhnliche Dinitrotoluol und die drei Trinitrotoluole geben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen molekulare Verbindungen. Trinitrobenzol-Benzol,  $C_6H_6.C_6H_5(NO_2)_3$ , bildet glänzende Krystalle, die an der Luft sehr schnell verwittern; Trinitrobenzol-Naphtalin,  $C_{10}H_8.C_6H_5(NO_2)_3$ , scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen beider Componenten in weissen Nadeln aus, die bei  $152^\circ$  schmelzen und an der Luft ihren Glanz verlieren. Mit Anthracen liefert das Trinitrobenzol eine rothe Verbindung.

$\alpha$ -Trinitrotoluol-Naphtalin,  $C_{10}H_8 \cdot C_7H_5(NO_2)_2$ , bildet bei 97—98° schmelzende Nadeln;  $\beta$ -Trinitrotoluol-Naphtalin gelblich weisse, bei 100° schmelzende Nadeln;  $\gamma$ -Trinitrotoluol-Naphtalin gelblich weisse, bei 88—89° schmelzende Nadeln.

*m*-Dinitrobenzol-Naphtalin,  $C_{10}H_8 \cdot C_6H_4(NO_2)_2$ , lässt sich beim Verdunsten der Lösung beider Componenten in Benzol in glänzenden, harten Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 52—53° und verwittert schnell an der Luft. *p*-Dinitrobenzol-Naphtalin kann aus alkoholischer Lösung erhalten werden, ist sehr schwer in Alkohol löslich und bildet feine, weisse, bei 118—119° schmelzende Nadeln. Dinitrotoluol-Naphtalin kann nur aus Benzollösung erhalten werden und schmilzt bei 60—61°. Auch das  $\beta$ -Trinitrophenols und eins der drei aus *m*-Nitrophenol dargestellten Dinitrophenole geben mit Naphtalin Verbindungen.

Pinner.

**Ueber neue Nitroverbindungen des Phenols** von Robert Henriques (*Ann.* 215, 321—344). Da von den theoretisch möglichen verschiedenen Trinitrophenolen bisher lediglich die Pikrinsäure (1.2.4.6, OH = 1) bekannt ist, hat Verfasser, um neue Trinitrophenole zu gewinnen, das Metanitrophenol oder vielmehr die von Bantlin (*diesse Berichte* X, 524; XI, 2099) aus Metanitrophenol gewonnenen drei Dinitrophenole weiter nitriert. Die Nitrirung dieser Dinitrophenole muss unter Vermeidung jeglicher Erwärmung und mittelst rauchender, durch Durchleiten von Kohlensäure von niederen Stickstoffsauerstoffverbindungen befreiter Salpetersäure ausgeführt werden, um die Entstehung von Styphninsäure, die stets in hervorragender Menge sich bildet, so viel als möglich zu hemmen. Das  $\gamma$ -Dinitrophenol wird in dem dreifachen Gewicht Salpetersäure gelöst 48 Stunden stehen gelassen, die Lösung in kaltes Wasser gegossen, mit Ammoniak neutralisirt, alsdann mit Salzsäure schwach angesäuert, alle Nitrophenole mit Aether ausgezogen, der Rückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf destillirt, um das unangegriffene Dinitrophenol zu entfernen, der Destillationsrückstand mit Baryumcarbonat neutralisirt, dann zur Trockene verdampft und die Salzmasse mit absolutem Alkohol behandelt, welcher styphninsaures Baryum und das Salz eines Tetranitrodioxybenzols ungelöst lässt und die Salze von zwei Trinitrophenolen, dem  $\beta$ - und  $\gamma$ -Trinitrophenol auflöst. Die letzteren beiden können dann durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser getrennt werden. Das  $\varepsilon$ -Dinitrophenol muss unter guter Kühlung in Salpetersäure eingetragen werden, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und die Baryumsalze durch Alkohol u. s. w. getrennt werden. Von in Alkohol löslichen Salzen wurde nur das Salz des  $\gamma$ -Trinitrophenols aufgefunden. Aus dem  $\delta$ -Dinitrophenol, welches in gleicher Weise nitriert wurde, konnte nur  $\beta$ -Trinitrophenol

in grösserer Menge isolirt werden, doch ist es wahrscheinlich, dass in untergeordneter Menge noch ein viertes Trinitrophenol hierbei entsteht. Die beiden neuen Trinitrophenole besitzen wie die Pikrinsäure bitteren Geschmack, verpuffen leicht, geben stark explodirende Salze und vereinigen sich mit manchen Kohlenwasserstoffen zu constanten Verbindungen. Sie sind in reinem Zustande rein weiss, geben aber gelbe und intensiv gelb färbende Lösungen. Das  $\beta$ -Trinitrophenol,  $C_6H_3(NO_2)_3OH$ , krystallisirt in weissen, atlasglänzenden Nadelchen oder Schüppchen, schmilzt bei  $96^\circ$  und ist äusserst leicht in Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. Das in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche Baryumsalz krystallisirt mit  $4H_2O$  in rothbraunen Prismen, die bei  $150^\circ$  wasserfrei und gelb werden. Das schwer in Wasser, kaum in Alkohol lösliche Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in hellrothen, stark glänzenden Krystallen. Das Bleisalz ist ein hellgelber, schwer löslicher, krystallinischer, das Silbersalz ein rothbrauner, flockiger Niederschlag. Mit Naphtalin giebt das  $\beta$ -Trinitrophenol eine in Alkohol leicht lösliche, in gelben bei  $72-73^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung  $C_8H_2(NO_2)_3OH \cdot C_{10}H_8$ . — Das  $\gamma$ -Trinitrophenol bildet kleine weisse, bei  $117-118^\circ$  schmelzende Nadeln, deren Löslichkeit ungefähr dieselbe ist wie die der  $\beta$ -Verbindung. Das Baryumsalz krystallisirt wasserfrei in hellbraunen bis goldgelben Schuppen, die ziemlich schwer in Wasser und Alkohol sich lösen. Aus nicht ganz reinem Trinitrophenol wurden jedoch Baryumsalze mit 1 und  $3H_2O$  erhalten. Das Kaliumsalz ist wasserfrei und bildet hochrothe, äusserst leicht mit rother Farbe in Wasser, kaum in Alkohol lösliche Nadeln. Es färbt Wolle und Seide orange. Mit Naphtalin giebt das Trinitrophenol eine etwas schwerer lösliche, in goldgelben Nadeln krystallisirende, bei  $100^\circ$  schmelzende Verbindung. Beim Neutralisiren des aus  $\delta$ -Dinitrophenol erhaltenen rohen Nitirungsprodukts mit Ammoniak hat Verfasser einmal nach dem Zusatz von Aether, um die Nitrophenole auszuziehen, eine Ausscheidung von rothen Flocken erhalten. Dieselben stellten nach dem Umkrystallisiren rothe Nadeln dar, schmolzen bei  $202^\circ$  und zeigen sich unlöslich in Aether, Wasser und den Mineralsäuren, schwer löslich in absolutem Alkohol. Ihre Zusammensetzung war  $C_6H_2(NO_2)_2NH_2OH$ , also gleich der der Pikraminsäure. Ihr Kaliumsalz,  $C_6H_4N_3O_5K$ , bildet hellgelbe, leicht lösliche Nadelchen. Da das  $\beta$ -Trinitrophenol mit Ammoniak eine solche Verbindung nicht liefert, so nimmt Verfasser an, dass sie von einem leicht durch Ammoniak zersetzlichen vierten Trinitrophenol abstammen. — Tetranitrodioxybenzol,  $C_6(NO_2)_4(OH)_2$ , welches aus  $\gamma$ -Dinitrophenol entsteht, kann als Baryumsalz nur durch langwieriges Umkrystallisiren von dem der Styphninsäure getrennt werden. Die freie Säure bildet farblose, schwer in Wasser, leicht in Alkohol

und Aether lösliche, bei 166° schmelzende Nadeln. Das Baryum-salz bildet goldgelbe Nadeln. Es enthält 6H<sub>2</sub>O, verwittert schon etwas an der Luft und nimmt beim Entwässern kirschrothe Farbe an. (Diese Farbenänderung ist zur Trennung vom styphninsäuren Baryum benutzt worden.) Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so schliesst Verfasser mit Rücksicht auf die durch besondere Versuche festgestellte Ueberführbarkeit beider neuen Trinitrophenole in Styphninsäure (durch Salpetersäure) und auf die von Bantlin bereits erwiesene Constitution des  $\delta$ -Dinitrophenols, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, dass das  $\gamma$ -Dinitrophenol, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, das  $\epsilon$ -Dinitrophenol, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, das  $\beta$ -Trinitrophenol, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, endlich das  $\gamma$ -Trinitrophenol, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH constituirt sei.

Pinner.

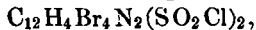
**Ueber die Struktur einiger Azobenzoldisulfosäuren** von P. Rodatz (*Ann.* 215, 213—217). Verfasser hat die Constitution der beiden durch Erwärmen von Azobenzol mit rauchender Schwefelsäure entstehenden Azobenzoldisulfosäuren (vergl. *diese Berichte* XIV, 1356) dadurch aufzuklären gesucht, dass er sie durch Erhitzen mit mässig starker Salzsäure bei 150° zersetzte. Aus der  $\alpha$ -Azobenzoldisulfosäure erhielt er lediglich Sulfanilsäure, so dass sie C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>H N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>H constituirt sein muss, wie bereits auf umgekehrtem Wege von Laar (*diese Berichte* XIV, 1928), welcher durch Oxydation von Sulfanilsäure mit Kaliumpermanganat eine mit dieser  $\alpha$ -Säure identische Azobenzoldisulfosäure dargestellt hat, nachgewiesen worden ist. Aus der  $\beta$ -Azobenzoldisulfosäure erhielt er beim Erhitzen mit Salzsäure ein Gemenge von Sulfanilsäure und Metamidobenzolsulfosäure, die durch fraktionirte Krystallisation getrennt werden konnten, so dass dieser Säure die Constitution C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>H.N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>H zukommt. Zur Bestätigung wurde ein Gemenge der Kaliumsalze von Para- und Metamidobenzolsulfosäure mit Kaliumpermanganat oxydirt und hierbei neben Parazo- und Metazobenzoldisulfosäure in überwiegender Menge die a. a. O. beschriebene  $\beta$ -Säure erhalten.

Pinner.

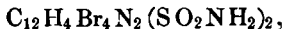
**Ueber einige gebromte Azobenzoldisulfosäuren** von P. Rodatz (*Ann.* 215, 217—227). Durch Oxydation von gebromten Amidobenzolsulfosäuren bekannter Constitution hat Verfasser einige gebromte Azobenzolsulfosäuren dargestellt. 1. Tetrabromazobenzoldisulfosäure, C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> + 1.5 H<sub>2</sub>O, deren Kaliumsalz aus dem Salz der Dibromamidobenzolsulfosäure, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht, zum grösseren Theil im



Manganniederschläge sich befindet und demselben durch Auskochen mit Wasser entzogen werden muss. Die freie Säure, aus dem Baryumsalz dargestellt, bildet rothe, feine, weiche Nadeln, die sehr leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist sich lösen. Das Kaliumsalz,  $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3K)_2 + 3H_2O$ , bildet rothe, sechsseitige Blättchen, die schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich sind. Das Baryumsalz,  $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3)_2Ba + H_2O$ , ist ein fleischrother, krystallinischer, vollkommen unlöslicher Niederschlag. Das Calciumsalz,  $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3)_2Ca + 4H_2O$ , ist ein gelbrother unlöslicher, das Bleisalz,  $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3)_2Pb + 2.5 H_2O$ , ein rother krystallinischer Niederschlag. Das Chlorür,



krystallisirt aus Benzol in feinen ziegelrothen, bei 232—233° schmelzenden Nadeln. Das in Wasser kaum lösliche Amid,

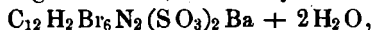


krystallisirt aus Weingeist in gelblich rothen Nadelchen, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlen. Mit Zinnchlorür erwärmt geht die Tetrabromazobenzoldisulfosäure in die Dibromamidobenzolsulfosäure über. — Um zu entscheiden, ob die von Jordan (*diese Berichte* XIII, 1360) durch Bromiren der Hydrazobenzolmetadisulfosäure erhaltene Tetrabromhydrazobenzolsulfosäure von der beschriebenen Azosäure sich herleite, hat Verfasser diese vierfach gebromte Hydrazosäure mit Kaliumpermanganat oxydirt, dabei aber ein Kaliumsalz, welches aus wässriger Lösung sich nur durch Alkohol abscheiden liess und dabei amorph niederfiel, erhalten. Ebensowenig konnten aus dem Kaliumsalz das Baryumsalz und das Chlorür krystallinisch gewonnen werden, so dass diese Säure ganz verschieden ist von der oben beschriebenen Azosäure. 2. Durch Oxydation der Dibromorthoamidobenzolsulfosäure,

$C_6H_2Br_2.NH_2.SO_3H$ , mit Kaliumpermanganat konnten keine krystallisirende Verbindungen gewonnen werden. 3. Aus Dibromparamidobenzolsulfosäure,  $C_6H_2Br_2NH_2.SO_3H$ , dargestellte Tetrabromazobenzoldisulfosäure,  $C_{12}H_4Br_4N_4(SO_3H)_2 + 2H_2O$ , bildet rothe glänzende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen; das Kaliumsalz,  $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$ , bildet langgestreckte, flache Blätter, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen; das Baryumsalz,  $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3)_2Ba + 3H_2O$ , ist ein fleischrother, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser; das Calciumsalz,  $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3)_2Ca + 4H_2O$ , ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in rothen, rhombischen Blättchen; das Bleisalz ist ein wasserfreier, braunrother, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag; das Chlorür,  $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_2Cl)_2$ , krystallisirt aus Benzol in gelbbraunen, bei 258 bis 262° schmelzenden Blättchen; das Amid,  $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_2NH_2)_2$ ,

krystallisirt aus Weingeist in hellvioletten, langen seidenglänzenden Nadeln, die ohne zu schmelzen verkohlen. 4. Aus Tribromamido-

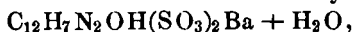
benzolsulfosäure,  $C_6HBr_3NH_2 \cdot SO_3H$ , dargestellte Hexabromazobenzoldisulfosäure bildet äusserst leicht lösliche, gelbrothe, flache Nadeln, das Kaliumsalz,  $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_3K)_2 + 3H_2O$ , citronengelbe, seidenglänzende Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Weingeist löslich; das Baryumsalz,



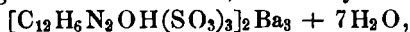
gelbrothe, ziemlich schwer in heissem Wasser lösliche Prismen; das Calciumsalz,  $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_3)_2Ca + 7H_2O$ , rothe, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösliche Blättchen; das Bleisalz,  $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_3)_2Pb + 4H_2O$ , gelbe, hexagonale Pyramiden, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Das Chlorür,  $C_{12}H_2Br_2N_2(SO_2Cl)_2$ , krystallisirt aus Benzol in tief violetten, bei 222—224° schmelzenden Tafeln; das Amid,  $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_2NH_2)_2$ , bildet ziemlich leicht in heissem Wasser und in Weingeist lösliche Warzen, die ohne zu schmelzen verkohlen. — Hydrazosäuren konnten aus den beschriebenen Azosäuren nicht dargestellt werden. Pinner.

**Ueber die Sulfosäuren des Oxyazobenzols** von H. Wilsing (*Ann.* 215, 228—242). Aus Azoxybenzol,  $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$ , welches, wie Wallach (*diese Berichte* XIII, 525) gezeigt hat, durch Schwefelsäure in das isomere Oxyazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OH$ , übergeführt wird, hat Verfasser durch Erwärmen desselben mit rauchender Schwefelsäure Sulfosäuren des Oxyazobenzols dargestellt. Die Monosulfosäure entsteht am reichlichsten, wenn Azoxybenzol mit 5 Theile Säure auf 100—110° erwärmt wird, bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich innerhalb 24 Stunden die Monosulfosäure ab, während in der Mutterlange Di-, Tri- und Tetrasulfosäure bleiben. Um diese darzustellen, erhitzt man besser mit 10 Theile rauchender Schwefelsäure auf 150°, wobei stets die Trisulfosäure in grösster Menge sich bildet. Die Trennung dieser Säuren geschieht in der Weise, dass man nach dem Verdünnen mit Wasser die Monosulfosäure auskrystallisiren lässt, die Mutterlauge mit Kalk neutralisirt, die vom Gyps abfiltrirte Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt und nach dem Filtriren eindampft. Hierbei krystallisirt zuerst das Salz der Disulfosäure, dann das der Tetrasulfosäure und schliesslich wird das Salz der Trisulfosäure mit Alkohol aus der Mutterlauge gefällt. — Die Monosulfosäure,  $C_6H_4(SO_3H)N_2C_6H_4 \cdot OH$ , krystallisirt in schmalen, röthlichen, metallglänzenden Blättchen, die sehr leicht in Wasser, weniger in verdünnten Säuren und in Alkohol löslich sind. Das Kaliumsalz,  $C_{12}H_6N_2OHSO_3K + H_2O$ , bildet gelbrothe Blättchen oder Nadeln, ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das Baryumsalz ist

ein gelbrother Niederschlag, der in heissem Wasser schwer löslich ist und daraus wasserfrei in leichten, röthlichgelben, glänzenden Blättchen krystallisirt. Das Silbersalz, ein gelber, flockiger Niederschlag, krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen bis röthlichen Blättchen. Das Chlorür krystallisirt aus Aether in rothgelben, bei 122° schmelzenden Blättchen; das Amid krystallisirt aus Weingeist in fleischfarbenen, bei 212° schmelzenden Blättchen. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht kein Anilin, woraus Verfasser schliesst, dass die Sulfogruppe und das Hydroxyl sich nicht in einem Benzolkern befinden. Die gleich zusammengesetzte von Griess (*diese Berichte* XI, 2194) beschriebene, aus der Diazoverbindung der Sulfanilsäure und Phenol dargestellte Säure ist mit der oben erwähnten nicht identisch. Das Chlorür der Säure von Griess verkohlt bei 250° ohne zu schmelzen; das Baryumsalz derselben enthält 2 und 5 H<sub>2</sub>O. — Die Disulfosäure, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>OH(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, bildet gelbrothe, sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in verdünnten Säuren lösliche Nadeln. Das Kaliumsalz derselben, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>OH(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O, bildet dunkelrothe, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Weingeist lösliche Nadeln. Das Baryumsalz,



ist ein rothgelber, in kaltem Wasser schwer löslicher, krystallinischer, das Silbersalz ein dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. — Die Trisulfosäure, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>OH.N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>H, bildet flache, rubinrothe, metallglänzende, an der Luft zerfliessliche Nadeln, die auch in Weingeist leicht löslich sind. Das Kaliumsalz, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OK(SO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O, bildet goldgelbe, leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösliche Nadeln, das Baryumsalz,



ist ein dunkelbrauner, das Bleisalz, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Pb<sub>2</sub> + 1.5 H<sub>2</sub>O, ein gelbrother, krystallinischer Niederschlag. Das Silbersalz, ein dunkelrother Niederschlag, zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels. Das Chlorür scheidet sich aus Benzol als rothes, bei 217—220° schmelzendes Krystallpulver ab. Das Amid krystallisirt in kleinen, bei 260° schmelzenden Blättchen. — Das Kaliumsalz wird durch Brom sofort zu Tribromphenol zersetzt, durch Reduktionsmittel, am besten Schwefelammonium, in Sulfanilsäure,

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H, und eine Paramidophenoldisulfosäure,

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH.NH<sub>2</sub>.(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, übergeführt. Diese neue Amidophenoldisulfosäure krystallisirt in feinen weissen, seidenglänzenden, zerfliesslichen Nadeln, ist schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich, zeigt in alkalischer Lösung bei starker Verdünnung eine blaue, allmählich verschwindende Fluorescenz und giebt mit Eisenchlorid tief violette Färbung. Das saure Kaliumsalz, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.OH.(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>KH + H<sub>2</sub>O,

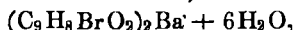
gelbliche Nadeln, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, das analog zusammengesetzte und ebenfalls in kaltem Wasser schwer lösliche Ammoniumsalz bildet quadratische Prismen. Das neutrale Bleisalz,  $C_6H_2NH_2 \cdot OH \cdot (SO_3)_2Pb + H_2O$ , ist ein fast farbloser, krystallinischer Niederschlag. Aus dem Kaliumsalz erhält man durch Einleiten von salpetriger Säure und Fällen mit Alkohol das diazophenoldisulfosaure Kalium,  $C_6H_2(SO_3K)_2N_2O + H_2O$ , in kleinen schwefelgelben, leicht löslichen Nadeln, die durch Kochen mit Alkohol sehr schwer, leichter durch Wasser zersetzt werden und hierbei hydrochinondisulfosaures Kalium,



in gelbrothen, glänzenden Krusten liefern. Diese Hydrochinondisulfosäure, welche mit Eisenchlorid Violettfärbung und ein in Essigsäure leicht lösliches Bleisalz liefert, ist verschieden von den beiden bisher bekannten Disulfosäuren des Hydrochinons. — Die Tetrasulfosäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das Kaliumsalz,  $C_{12}H_5N_2OH(SO_3K)_4 + 7.5 H_2O$ , bildet goldgelbe, ziemlich schwer in kaltem Wasser, schwer in Weingeist lösliche Nadeln. Das Baryumsalz,  $C_{12}H_5N_2OH(SO_3)_4Ba_2 + 7H_2O$ , ist ein gelbrother, krystallinischer Niederschlag, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Das Bleisalz ist ein gelbrother Niederschlag, Zinnchlorür entfärbt die Salzlösungen dieser Säure, Silbersalze werden sofort durch dieselben reducirt und Bromwasser zersetzt sie zu Tribromphenol.

Pinner.

**Ueber Monobrompseudocumolsäure und Dibrommesitylensäure** von Hermann Süssenguth (*Ann.* 215, 242—252). Zur Darstellung des Brompseudocumols benutzte Verfasser ein durch Schütteln mit heisser Natronlauge und Destilliren über Natrium von Phenolen befreites Theeröl, das durch Fraktioniren zwischen 161—169° constant siedete. Das durch vorsichtiges Bromiren erhaltene und nach dem Fraktioniren durch starkes Abkühlen zum Krystallisiren gebrachte Bromderivat schmolz nach dem Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol bei 72° und wurde durch Kochen mit einer eisessigsauren Chromsäurelösung oxydirt. Die so erhaltene Brompseudocumolsäure,  $C_6H_2Br(CH_3)_2CO_2H$ , krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, die bei 172—173° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen in glanzlosen Nadeln sublimiren. Ihre Salze mit den Schwermetallen sind in der Hitze leicht zersetzlich. Das Calciumsalz,  $(C_6H_2BrO_2)_2Ca + 2H_2O$ , bildet leicht lösliche Nadeln, das Baryumsalz,



baumartig verzweigte Nadelbüschel, das Kaliumsalz sehr leicht lösliche, leicht verwitternde, concentrisch gruppirte Nadeln. Zum Vergleich dargestellte Brommesitylensäure (Schmp. 212°) giebt ein Calciumsalz mit 5H<sub>2</sub>O in Nadelbüscheln. Als Nebenprodukt beim

Bromiren des zwischen 161—169° siedenden Kohlenwasserstoffs wurde Dibrommesitylen in reichlicher Menge erhalten, welches nach dem Fraktioniren bei 277—278° siedete und bei 64° schmolz und früher (*Zeitschr. für Chem.* 7, 454) vom Verfasser als Dibrompseudocumul beschrieben worden ist. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wurde daraus neben öligen Produkten ein Dinitromonobrommesitylen,  $C_9H_9Br(NO_2)_2$ , welches in langen, bei 194° schmelzenden Nadeln krystallisirt, gewonnen. Durch eine eisessigsäure Chromsäurelösung (es wurde nur halb so viel Chromsäure genommen als die Theorie verlangt, trotzdem wird ein grosser Theil weiter oxydirt) wurde aus dem Dibrommesitylen die Dibrommesitylensäure dargestellt, welche mit Wasser gefällt und aus Wasser umkrystallisirt, kleine farblose Nadeln bildet, die sehr leicht in Alkohol, schwerer in Benzol sich lösen, bei 194—195° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen in lebhaft glänzenden Nadeln sublimiren. Das Calciumsalz,  $(C_9H_7Br_2O_2)_2Ca + 7H_2O$ , krystallisirt in leicht löslichen Nadeln oder grossen quadratischen Tafeln, das Baryumsalz,  $(C_9H_7BrO_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ , in ziemlich leicht löslichen Prismen. — Die Oxydation der Tribromderivate der Trimethylbenzole ergab negative Resultate.

Pinner.

**Nitroso- und Nitrometakresol** von G. Bertoni (*Gazz. chim.* XII, 302). Durch allmählichen Zusatz der berechneten Menge Nitrosylsulfat,  $SO_4 \begin{array}{l} \nearrow NO \\ \leftarrow H \end{array}$  zu einer Mischung von 1 Theil Metakresol und

30 Theile Eiswasser wird Nitrosometakresol,  $C_6H_3 \begin{array}{l} \nearrow NO \\ \leftarrow CH_3 \\ \searrow OH \end{array}$ , erhalten,

identisch mit dem von Wurster und Rödel aus Nitrosodimethylmetatoluidin dargestellten Körper. Nitrosometakresol wird leicht in ein bei 128° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Nitrometakresol,

$C_6H_3 \begin{array}{l} \nearrow NO_2 \\ \leftarrow CH_3 \\ \searrow OH \end{array}$ , verwandelt, indem man die alkalische Lösung desselben

mit Ferricyankalium bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Schwefelsäure angesäuert, das Nitrometakresol durch Aether aufgenommen und durch Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Dübner.

**Ueber Propylmetakresol und seine Derivate** von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XII, 332). Propylmetakresol wird erhalten durch 8—10 stündiges Erhitzen von Metakresol (10 g), Propylalkohol (7 g) und wasserfreiem Chlormagnesium (25 g) im verschlossenen Rohr auf

200—210°. Propylmetakresol,  $C_6H_3 \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \leftarrow C_3H_7 \\ \searrow OH \end{array}$ , siedet bei 230—232°

(uncorrigirt bei 734 mm Barom.), bildet ein fast farbloses Liquidum.

Bei der Darstellung desselben bildet sich gleichzeitig der Propyläther,

$\text{C}_6\text{H}_5\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \vdots \text{---} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{O C}_3\text{H}_7 \end{array}$ , (Sdp. 235—240°), welcher mittelst verdünnter Kali-

lauge vom Phenol getrennt wird. Der Methyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \vdots \text{---} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{O CH}_3 \end{array}$ ,

(Sdp. 226° bei 740 mm Druck) wird durch Digeriren des Phenols mit Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Wasser-

bade gewonnen. Die Acetylverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \vdots \text{---} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{O C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$ , mittelst

Acetylchlorid aus dem Phenol dargestellt, bildet ein bei 239—241° (743 mm Druck) siedendes Liquidum. Ein Nitrosoderivat wird erhalten, wenn das Phenol in verdünnter, alkalischer Lösung mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit unter Abkühlung gemischt, sodann die Mischung mit Essigsäure versetzt wird. Die Nitrosoverbindung wird hierdurch abgeschieden. Sie krystallisirt aus Benzol in kleinen gelben, bei 140° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Döbner.

**Krystallinische Verbindungen von Naphtalin und Benzol mit Antimontrichlorid** von W. Smith und G. W. Davis (*Chem. Soc.* 1882, I, 411). Werden 3 Theile Antimontrichlorid und 2 Theile Naphtalin zusammengeschmolzen, so krystallisiren beim Erkalten klinorhombische Tafeln von der Zusammensetzung  $3\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$  aus. Die analoge Benzolverbindung  $3\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  krystallisirt in derselben Form, wenn man 3 Theile Antimonchlorid in etwa 4 Theilen Benzol löst und die Lösung erkalten lässt. Die Krystalle sind farblos und durchsichtig, werden aber an der Luft schnell opak und zerfließen.

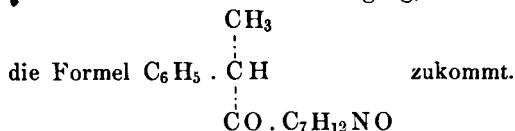
Schotten.

**Ein neuer Beweis, dass das Chinolin zu den aromatischen Substanzen gehört** von W. Smith und G. W. Davis (*Chem. Soc.* 1882, I, 412). Chinolin liefert bei erschöpfender Chlorirung Perchlorbenzol und Perchloräthan. Zu dem Zweck wird es mit dem 10fachen Gewicht Antimonpentachlorid successive mehrere Stunden auf 170°, 280°, 320° und 400° erhitzt, indem nach jedem Erhitzen die gebildete Salzsäure aus dem Rohr herausgelassen wird. Dann wird Chlor in die braune Masse geleitet und nochmals erhitzt. Die beiden entstandenen Chloride werden durch Sublimation und Krystallisation getrennt.

Schotten.

**Ueber die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Hydroapotropin** von L. Pesci (*Gazz. chim.* XII, 285, 329). Verfasser erhielt aus Atropin durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure das sogenannte Apoatropin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ , und aus letzterem mittelst Natriumamalgam das Hydroapopatropin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ . Oxydirt man das

Sulfat des Hydroapoptropins in stets neutral gehaltener Lösung mit Kaliumpermanganat, so verwandelt es sich in eine neue Base, das »Homohydroapoptropin« (sic!),  $C_{16}H_{21}NO_2$ , diese bildet ein farbloses und geruchloses, dickes Liquidum, welches krystallisirende Salze bildet und sehr leicht mit Kohlensäure zu einem krystallinischen Körper  $(C_{16}H_{21}NO_2)_2CO_2$  sich verbindet. Barytwasser zerlegt das Homohydroapoptropin in Hydratropasäure,  $C_9H_{10}O_2$ , und Tropigenin,  $C_7H_{13}NO$ , (Schmp. 159—161°), letzteres ist identisch mit der von Merling aus Tropin mittelst Permanganat erhaltenen Base. Verfasser schliesst aus dieser Zerlegung, dass dem Homohydroapoptropin



Döbner.

**Einwirkung der Halogene auf die Sacchulminkörper** von Fausto Sestini (*Gazz. chim.* XII, 292). Durch Einwirkung von Brom auf Sacchulminsäure,  $C_{11}H_{10}O_4$ , wurde ein Bromid erhalten, welchem Verfasser die Formel  $C_{22}H_{18}Br_3O_{11}$  giebt; Chlor erzeugte ein Dichlorid,  $C_{11}H_8Cl_2O_6$ , welches durch Kochen mit Kalilauge in Oxysacchulminsäure,  $C_{11}H_8O_6$ , übergeht. Bei der Einwirkung des Chlors auf Sacchulmin entsteht allem Anscheine nach das gleiche Produkt wie aus Sacchulminsäure; ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure dagegen erzeugt ein Trichlorid,  $C_{11}H_8Cl_3O_6$ .

Döbner.

**Ueber den Farbstoff (Ruberin) und das Alkaloid (Agarythrin) im Agaricus ruber** von T. L. Phipson (*Chem. news* 56, 199—200). Der Farbstoff löst sich in Wasser und in Alkohol, erscheint rosenroth im durchfallenden Licht, besitzt blaue Fluorescenz und giebt (in verdünnter Lösung) zwei Absorptionsbänder im grünen Theil des Spektrums. Zur Gewinnung des (bitter und dann brennend schmeckenden) Alkaloids wurden die frisch gesammelten Schwämme 48 Stunden mit 8 pCt. salzsäurehaltigem Wasser stehen gelassen, die Lösung filtrirt, mit Soda schwach übersättigt und mit Aether ausgezogen; der Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine gelblich-weiße, amorphe Masse, welche sich in Aether und Alkohol, langsam in kalter Salzsäure löst; das Sulfat scheint gar nicht in Wasser löslich zu sein, wohl aber in Alkohol. Mit Salpetersäure sowie Chlorkalk, ferner mit Luft in ätherischer Lösung geht die Substanz in einen rothen Farbstoff über, der vielleicht mit obigem Ruberin identisch ist.

Gabriel.

**Verglichener Einfluss von zwei metameren Körpern auf das Wachstum von Nicotiana longiflora** von J. Emerson Reynolds (*Chem. News* 46, 271—272). Von drei gleich starken Exemplaren der genannten Tabakspflanze, welche sich unter sonst gleichen Bedin-

gungen befanden, wurde die erste mit gewöhnlichem Wasser, die zweite zwei Mal wöchentlich mit 0.2procentiger Schwefelharnstofflösung, die dritte ebenso oft mit 0.2procentiger Ammoniumsulfocyanidlösung begossen. No. 3 begann schon bei der dritten Dosis zu welken, erholte sich aber stets, wenn der Boden, in dem sie stand, mit reinem Wasser ausgewaschen wurde. No. 2 schoss nicht so sehr in die Höhe wie No. 1, entwickelte sich aber im übrigen kräftiger. Doch erwies es sich zweckmässig, nach je zwei Dosen den Boden mit reinem Wasser auszuwaschen, sonst blieben die unteren Blätter in Wachstum und Färbung zurück; dieser Rückgang ist gewiss auf die Bildung von Ammoniumsulfocyanid aus Schwefelharnstoff zurückzuführen. — Die physiologische Wirkung von Verbindungen wird also weniger von den in ihnen enthaltenen Elementen als von deren Lagerung beeinflusst.

Gabriel.

**Beiträge zur technischen Rohstofflehre** von Fr. v. Höhnell (*Dingler's polyt. Journ.* 246, 465—472). An eine ausführliche Besprechung des Baues und der mikroskopischen Unterscheidung der Seidenarten, welche sich in der Kürze nicht wiedergeben lässt, knüpft Verfasser die folgende makrochemische Unterscheidung der Seidenarten. Gesättigte und dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzte Chromsäurelösung (auch mässig concentrirte, kochende Kalilauge) löst echte Seide (*Bombix mori*) sofort, in weniger als einer Minute, während fremde Seidenarten selbst nach zwei bis drei Minuten langem Kochen unangegriffen bleiben; wie echte Seide verhält sich Schafwolle, doch lassen sich beide durch concentrirte Salzsäure trennen, in welcher Seide sich sofort löst, Schafwolle etwas aufquillt. Um ein Gemenge von Baumwolle, Schafwolle, echte Seide und Yamamay-Seide quantitativ zu trennen, löst man in  $\frac{1}{2}$  Minute durch kochende Salzsäure die echte Seide, dann durch zwei Minuten langes Kochen mit concentrirter Salzsäure die Yamamayseide und entzieht dem Rückstand durch Kalilauge die Wolle. Auch gegen Beizen sind die fremden Seidenarten (Yamamay u. s. w.) widerstandsfähiger als die echte Seide.

Gabriel.

### Physiologische Chemie.

**Ueber das Fieber** von D. Finkler (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 89—244). Finkler experimentirte am Meerschweinchen, besonders weil für dieses Thier ausreichende Angaben über das normale Verhalten vorliegen, und zwar im Zustande der Inanition, um den Einfluss von Unregelmässigkeiten der Nahrungsaufnahme auszuschliessen. Das Körpergewicht der fiebernden Thiere sank schneller als das



normaler (vgl. *diese Berichte* XIII, 2432), z. B. betrug im Mittel beim Fieberthier nach 25 Hungerstunden der procentische Gewichtsverlust, dividirt durch die Zahl der Hungerstunden 0,40, dagegen beim normalen nach 23.6 Hungerstunden derselbe Quotient 0.37; nach 43.9 resp. 48.8 Hungerstunden waren die Quotienten 0.37 resp. 0.34. Seite 111 bis 134 wird die Körpertemperatur normaler und fiebernder Thiere besprochen; die normale Temperatur, 9 cm tief im Darm gemessen, betrug im Mittel 38.9° (38.5 — 39.4°). Zur Erzeugung des Fiebers dienten Injectionen von Abscesseiter, welche übrigens nicht immer eine Erhöhung der Temperatur, sondern manchmal im Gegentheil eine Herabsetzung derselben (»Collaps«) herbeiführten. Finkler verglich, in 14 Versuchserien den Sauerstoffverbrauch und die Kohlensäureausscheidung normaler und fiebernder Thiere. Um die unter etwas abweichenden Verhältnissen erhaltenen Werthe vergleichbar zu machen, wurden auf Grund früherer Untersuchungen (*l. c.* und *Arch. f. d. ges. Physiol.* 15, 622) folgende Correcturen angebracht. Für je 1° C. Abnahme der Umgebungstemperatur wurde pro Kilo Körpergewicht und pro Stunde eine Erhöhung des Sauerstoffverbrauchs um 32.1 ccm und eine Erhöhung der Kohlensäureausscheidung um 20.2 ccm in Rechnung gebracht. Der Einfluss des Stadiums der Inanition, gemessen durch die Abnahme des Körpergewichts, wurde corrigirt nach Tabelle J, Seite 140; für den Verlust von je 1 pCt. des Körpergewichts beträgt danach die Herabsetzung der Sauerstoffaufnahme weniger als 1/2 pCt., die Herabsetzung der Kohlensäureausscheidung bei hoher Umgebungstemperatur (26.6°) 1.7 pCt., bei niederer (3.9°) 0.85 pCt. Ferner wurde die Jahreszeit berücksichtigt; im Winter fand nach Finkler eine von der Temperatur unabhängige spezifische Vermehrung des respiratorischen Gaswechsels gegenüber dem Sommer statt, und zwar im Verhältniss von 119.9 zu 100. Wie in einem von Colasanti (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 14, 125, 450) angestellten Versuche, so entsprach auch in Finkler's Versuchen der fieberhaften Temperatursteigerung eine Erhöhung des Gaswechsels. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Mittelwerthe:

| Temperatur der Umgebung          | Steigerung des O-Verbrauchs | Steigerung der CO <sub>2</sub> -Abgabe |
|----------------------------------|-----------------------------|--|
| 25.64° C.                        | 15.9 pCt.                   | 15.9 pCt.                              |
| 6.10                             | 10.0 »                      | 12.3 »                                 |
| a. Körpertemperatur über 40° C.  |                             |  |
| 26.20° C.                        | 15.9 pCt.                   | 13.5 pCt.                              |
| 6.99                             | 18.4 »                      | 15.4 »                                 |
| b. Körpertemperatur unter 40° C. |                             |  |
| 25.46° C.                        | 15.9 pCt.                   | 17.9 pCt.                              |
| 5.55                             | 3.7 »                       | 10.0 »                                 |

Der O-Verbrauch war bei Körpertemperaturen unter 40° grösseren Schwankungen unterworfen als bei höheren Temperaturen. Im Fieber war die der Abnahme der Umgebungstemperatur entsprechende Steigerung des O-Verbrauchs kleiner als in der Norm, schwankte jedoch innerhalb weiterer Grenzen. — Die ausgeschiedene Kohlensäure wurde in Kalilauge absorbiert, nach Ansäuerung mit Phosphorsäure ausgepumpt und im gasförmigen Zustande gemessen. Leyden und Fraenkel, welche zu ähnlichen Resultaten kamen wie Finkler, benutzten eine weniger gute Methode der CO<sub>2</sub>-Bestimmung. Die Steigerung der CO<sub>2</sub>-Ausscheidung geht, wie die Tabelle zeigt, dem O-Verbrauch nicht immer parallel. Bei gesteigertem Stoffwechsel sinkt der respiratorische Quotient  $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$  schneller als bei trägerem Stoffwechsel, so beschleunigt künstliche Abkühlung das durch die fortschreitende Inanition bedingte Sinken dieses Quotienten, und auch im Fieber fällt derselbe schneller als bei dem nicht fiebernden, hungernden Thier. In § 9 handelt Finkler von dem Verhältniss der Körperwärme zur Grösse der Oxydationsprocesse und kritisiert die einschlägige Arbeit von Litten. Finkler unterscheidet drei Stadien des fieberhaften Processes: 1) Stadium der labilen Wärmeregulation, welches zur Steigerung der Körpertemperatur führt, die grössten Schwankungen der Wärmeproduktion und der Wärmeabgabe zeigt. 2) Stadium, ausgezeichnet durch erhöhte Wärmeproduktion und wieder in fast normaler Ausdehnung vorhandene Regulation. 3) Stadium, ausgezeichnet durch Labilität der Körpertemperatur, Absenkung des Sauerstoffverbrauchs unter die Norm und dadurch Rückkehr zum normalen Verhalten. § 10 bespricht das Fieber als heilende Reaktion im Organismus nach Pflüger (*dessen Archiv* 14, 513), § 11 die Theorie des Fiebers, welches im Wesentlichen als eine Erkrankung des die Temperatur regulirenden Nervensystemes aufgefasst wird.

Herter.

**Das Pneumometer** von E. Pflüger (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 244—246). Verfasser beschreibt einen Apparat zur Messung der nach einer tiefen Ausathmung in den Lungen zurückbleibenden Luft. Für den Menschen erhielt er mittelst des Pneumometer Werthe dieser Residualluft zwischen 400 und 800 ccm.

Herter.

**Ueber die Reaktion der lebenden Magenschleimhaut** von L. Edinger (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 247—256). Edinger fand saure Reaktion in der Mehrzahl der Magendrüsen während der Verdauung, nicht im Hungerzustande. Die saure Reaktion betrifft nicht immer, aber meistens die ganze Dicke der Schleimhaut, und findet sich auch im Pylorus, welcher nach Heidenhain alkalisches Secret liefert. Uebereinstimmend mit Lieberkühn (*Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwissensch.* Marburg 1874, 33, 77, 104) fand er auch das Pankreas

sowie die graue Substanz des Gehirns und die Retina sauer reagirend. Als Reagens diente die purpurrothe, gesättigte Lösung von Alizarin (am besten Flavopurpurin-haltig) in 10 pCt. Natronlauge, welche durch Säuren goldgelb gefällt wird (0.0007 g Salzsäure nach Schaal an zeigend); die Lösung wurde Thieren in eine Vene eingespritzt (Lieberkühn). Durch Einspritzung von Blutlaugensalz und milchsaurem Eisen konnte Bernard keine saure Reaktion in den Magendrüsen nachweisen.

Hertter.

**Studien über die Verdauung der Kuhmilch und über die Mittel, ihre Verdaulichkeit zu erhöhen** von J. Uffelmann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 339 — 386). Verfasser behandelt 1) das Verhalten der Kuhmilch gegen verdünnte Salz- und verdünnte Milchsäure sowie gegen künstlichen Magensaft. 2) Die Ausnutzung der festen Stoffe der Kuhmilch im Darmtractus fand er bei sich zu 90.5 pCt., bei Säuglingen zu 92.5 pCt. im Mittel. (Bei Erwachsenen fand Gerber 92.2 pCt., Rubner 89.8—92.3 pCt., bei einem Säugling Forster 93.65 pCt.) Vom Milchzucker geht nichts in die Faeces über, vom Eiweiss werden 98.4 bis 99.2 pCt. beim Erwachsenen ausgenutzt, beim Säugling 98.2 — 99.2 pCt., vom Aetherextrakt 93.4 — 95.6 pCt. resp. 93 — 94.9 pCt., von den anorganischen Salzen 44.2 — 56.6 pCt. resp. 45.4 — 57 pCt. 3) Das Kochen der Milch bei gewöhnlichem oder höherem Druck zerstört Fermente und niedere Organismen, erhöht aber nicht direkt die Verdaulichkeit. Die beim Kochen an der Luft sich bildende Kochhaut enthält alle Bestandtheile der Milch in verändertem Verhältniss. 4) Manche der zur Beförderung der Verdauung empfohlenen Zusätze wirken günstig, indem sie die klumpige Gerinnung der Milch im Magen verhindern und so eine vollständigere Peptonisirung herbeiführen. Am meisten empfiehlt sich nach Verfasser, die Milch mit 2 per Mille Salzsäure im Verhältniss 10:7.5 Volumen oder mit 4 per Mille Salzsäure im Verhältniss 5:7 allmählich zu mischen, indem die Milch in die Säure eingegossen wird. Nach 24stündigem Stehen enthält diese Mischung reichlich Pepton; sie kann nach Neutralisation mit Natriumcarbonat oder auch ohne diese als Nahrung dienen. — Buttermilch giebt im Magensaft lockere, leicht verdauliche Flocken, doch ist ihr hoher Gehalt an Milchsäure unter Umständen lästig.

Hertter.

**Ueber den von O. Loew und Th. Bokorny erbrachten Nachweis von der chemischen Ursache des Lebens** von E. Baumann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 400 — 421). Antwort auf die Ausführungen von Loew und Bokorny, *diese Berichte* XV, 2753. Verfasser wendet sich zunächst gegen die Identificirung von lebendem Protoplasma mit aktivem Albumin, und bespricht die chemischen That-sachen, welche von früheren Forschern zur Unterscheidung von lebendem

und todt dem Protoplasma aufgedeckt wurden. Die Schwärzung verdünnter, alkalischer Silberlösung durch lebende Pflanzentheile ist, wie Loew und Bokorny selbst angeben, nicht ohne Ausnahme, und kann übrigens durch die verschiedensten Stoffe bewirkt werden (vgl. Tollens, *diese Berichte* XV, 1637); eine sichere Reaktion auf Aldehydgruppen ist diese Reduktion auch deshalb nicht, weil gewisse Aldehyde, z. B. Salicylaldehyd, Methoxybenzaldehyd, Homoparoxybenzaldehyd, das Reagens nur gelb färben, und in complicirteren Verbindungen, z. B. in Glucosiden die Aldehydgruppe schwer oxydirbar ist. Schliesslich wendet sich Verfasser gegen die von Loew und Bokorny angenommenen Atomwanderungen bei der Spaltung des Albumin und führt die Gründe an, welche für die Praeexistenz einer Phenolhydroxylgruppe resp. einer aromatischen Amidgruppe, sowie eines zweiten aromatischen Atomcomplexes im Albumin sprechen.

Herter.

**Ueber den Einfluss mässiger Sauerstoffverarmung der Einathmungsluft auf den Sauerstoffverbrauch der Warmblüter** von G. Kempner (*Arch. f. pathol. Anat.* 89, 290—302). In zwei Versuchen von Bert (*La pression barométrique* 1878, p. 671) an Hunden; welche mittelst einer am Maul angebrachten Kappe aus einem Kautschuksack athmeten, zeigt sich schon bei Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes der Einathmungsluft um wenige Procenete eine Verringerung der Sauerstoffaufnahme; dagegen sprach ein Versuch von Friedlaender und Herter (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 3, 19) am tracheotomirten Kaninchen für ein durch Vermehrung der Respirationsthätigkeit auf einige Zeit (ca. 20 Minuten) ermöglichtes Gleichbleiben der Sauerstoffaufnahme noch bei einem bis 12.7 pCt. herabgesetzten O-Gehalt der Athmungsluft. Speck (*Untersuchungen über die Wirkung des veränderten Luftdrucks auf dem Athemprozess* Cassel 1878; *diese Berichte* XII, 1702) fand die O-Aufnahme vermindert, schon bei mässiger Herabsetzung des O-Gehaltes der Luft. Diese Versuche und die von Kempner am Menschen angestellten (*Zeitschr. f. Klin. Med.* IV, 3), welche ein ähnliches Resultat ergaben, dauerten nur sehr kurze Zeit, und die erhaltenen Resultate werden daher unter anderem durch den Einfluss der bei Beginn der Versuche in den Lungen enthaltenen Residualluft zu stark beeinflusst. Kempner stellte deshalb mit Unterstützung von Herter länger (ca 1 Stunde) dauernde Experimente an verschiedenen Thieren an, welche, vollständig unversehrt und in ihren Bewegungen unbeschränkt, in einem geschlossenen Respirationssysteme athmeten. Der Apparat wurde nach einer Hoppe-Seyler'schen Modifikation des Verfahrens von Regnault und Reiset mit kleinen abgemessenen Mengen Sauerstoff in Verbindung gesetzt, und die Zeit notirt, in welcher dieselben verbraucht wurden. Bei Beginn dieser Experimente wurde die Luft des Apparates durch O-arme Gas-

gemische (13—17 pCt., meist 14—16 pCt.) verdrängt, und stets der Controlversuch mit atmosphärischer Luft angestellt. Folgende Tabelle (Auszug aus der S. 299 mitgetheilten) zeigt die erhaltenen Resultate; der verbrauchte Sauerstoff ist in Cubikcentimeter (bei O und 760 B) pro Kilo Körpergewicht angegeben.

|                            | Körpergewicht<br>g | Sauerstoffverbrauch |                            |
|----------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------|
|                            |                    | Normale Luft<br>ccm | Sauerstoffarme<br>Luft ccm |
| Weisse Ratte . . . . .     | 110                | 2819— 4072          | 1973—3360                  |
| Junges Kaninchen . . . . . | 408                | 907— 1115           | 875—1036                   |
| Junger Hund . . . . .      | 682                | 1436— 1658          | 1125—1523                  |
| Taube . . . . .            | 156                | 2328— 2569          | 2141—2187                  |
| Canarienvogel I. . . . .   | 19                 | 8105—10604          | 8105—8571                  |
| » II. . . . .              | 21                 | 6016— 6959          | 6016—6959                  |

Die Säugethiere zeigten ausnahmslos eine Herabsetzung des Sauerstoffverbrauchs in der sauerstoffarmen Luft, nicht so regelmässig die Vögel, welche demnach den Sauerstoffmangel in der Athmungsluft durch Erhöhung der Respirationsthätigkeit besser compensiren.

Herter.

**Beitrag zur Lehre vom Stoffwechsel des Neugeborenen und seine Beeinflussung durch die Narcose der Kreissenden von M. Hofmeier** (*Arch. f. pathol. Anat.* 89, 493—536). Normal geborene Kinder, deren tägliche Aufnahme an Milch vom ersten bis zum achten Tag von 20 g auf 500 bis 600 g steigt, entleeren eine vom ersten Tag (10 g) bis zum 10. Tag auf das mehr wie sechsfache steigende Quantität Urin, dessen Farbe sich bis etwa zum dritten Tage bis zu den gesättigtesten Nuancen verdunkelt, dann allmählich wieder blässer wird; die Curve der Acidität und die des specifischen Gewichts nehmen denselben Verlauf, ebenso die der absoluten Harnstoffmenge, welche, mit 0.0795 g beginnend, am 4. Tage das Maximum 0.3931 g erreicht und dann wieder absinkt; auch scheint die Menge der Harnsäure bis zum 3. Tag zu steigen, sowie der den harnsauren Infarct der Niere bildende Process, welcher vorübergehende Eiweissausscheidung im Harn bedingt. Zugleich nimmt das Kind in auffallender Weise an Gewicht ab (7.5 pCt.); erst am 10. Tage ist das Geburtsgewicht wieder erreicht. Diese Angaben stimmen grösstentheils mit denen von Martin und Ruge (*Zeitschr. f. Geburtshülfe etc.* Stuttgart 1878) überein. — Bei Kindern, welche in der Chloroformnarkose der Mutter geboren werden, ist nach Hofmeier die Harnstoffausscheidung im Urin procentisch und absolut ver-

mehrt und erreicht früher ein gewisses Maximum, der harnsaure Infarct ist häufiger, auch finden sich fast immer dunkelbräunliche Schollen oder Cylinder, besetzt mit reichlichen schwarzen Punkten, die als veränderte Blutextravasate anzusehen sind. Diese Kinder sind häufiger icterisch; sie gedeihen nicht so gut als normal geborene.

Hertzer.

**Beiträge zur Kenntniss der Entstehung des inneren Baues und der chemischen Zusammensetzung von Kothsteinen von Friedrich Schuberg** (*Arch. f. pathol. Anat.* 90, 73—87). Die Untersuchungen von Schuberg bestätigen die Lehre, dass eingeführte Fremdkörper die Veranlassung zu Darmsteinen abgeben. Er theilt folgende Analysen mit:

|  | A    | I    | IV   |
|--|------|------|------|
| Wasser . . . . .                       | 22   | 57.3 | 0.0  |
| Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia . . .  | —    | 24.4 | 63.9 |
| Phosphorsaurer Kalk . . . . .          | 60.5 | 6.7  | 23.8 |
| Phosphorsaure Magnesia . . . . .       | 4.3  | —    | —    |
| Kohlensaurer Kalk . . . . .            | —    | —    | 4.6  |
| Schwefelsaurer Kalk . . . . .          | 1.1  | 1.3  | 0.7  |
| Alkohol-Aether-Extrakt . . . . .       | 0.3  | 0.8  | 0.8  |
| Andere organische Substanzen . . . . . | 11.3 | 9.2  | 6.0  |

A ein von Abeles (*Württemb. Corr.-Bl.* 38, 1868) analysirter Stein; I Kothstein aus dem Wurmfortsatz eines Mannes; IV (getrocknet) Stein aus dem Rectum eines Knaben. Bei Pflanzen fressenden Thieren fand Schuberg öfter Calciumcarbonat in den Steinen, so auch in einem Magenstein eines Pferdes.

Hertzer.

**Ueber den »Coefficient de partage« und über das Vorkommen von Milchsäure und Leucin im Magen von C. A. Ewald** (*Arch. f. pathol. Anat.* 90, 333—350). Wird eine wässrige Säurelösung mit Aether geschüttelt, so theilen sich das Wasser und der Aether in die vorhandene Säuremenge, so dass das Verhältniss zwischen der in den Aether übergegangenen und der in einem gleichen Volum der wässrigen Lösung gebliebenen Säuremenge (coefficient de partage) ein für jede Säure charakteristisches ist (Berthelot, *diese Berichte V*, 829—831). Dieser Werth, welcher von der Concentration und der Temperatur beeinflusst wird, beträgt nach Berthelot für Mineralsäuren über 500, und ist für organische Säuren bedeutend kleiner, und zwar für Essigsäure z. B. = 1.4, für Oxalsäure = 9.5. Ewald fand für Essigsäure 2.0—2.2, für Oxalsäure 29.0—31.0; für Gährungsmilchsäure fand ihn Ewald = 7.0—11.1 (mit der Concentration stei-

gend), Richet dagegen = 11—8.8 (mit der Concentration fallend), im Mittel = 10. Die Bestimmung des Theilungsverhältnisses im Magensaft (Titration mit Kalkwasser und Phenolphthalein) führte Richet (*diese Berichte* 10, 729, 13, 1246. *Du suc gastrique de l'homme et des animaux*. Paris 1878) zu einer Bestätigung der Lehre, dass die freie Säure des Magensaftes im Wesentlichen Mineralsäure ist, daneben fand er geringe Mengen organischer Säure, vorwiegend Fleischmilchsäure. Nach Ewald ist diese Methode für den Magensaft nicht anwendbar, weil verschiedene organische Stoffe desselben, besonders Albuminstoffe und Peptone, freie Säure locker binden (als Indicator diene Rosolsäure); Ewald (*Zeitschr. f. klin. Med.* 1, 619, 1880) und specieller Danilewsky (*diese Berichte* 14, 115) haben diese Bindung für Mineralsäuren verfolgt, Ewald theilt nun einige Versuche mit, nach denen auch der Theilungscoefficient der Essigsäure durch Serumalbumin und Pepton in verschiedener Richtung beeinflusst erscheint. Verfasser citirt die divergirenden Befunde der Autoren in Bezug auf das Vorkommen von Milchsäure im Magensaft und schliesst sich auf Grund eigener Untersuchungen an Menschen und Hunden der Anschauung von Kietz (*Beiträge zur Lehre von der Verdauung im Magen*. I.-D. Erlangen 1881) an, wonach die Milchsäure im normalen salzsauren Magensaft fehlt und das Produkt einer abnormen Gährung ist, welche durch das Fehlen oder die geringe Quantität der Salzsäure im Magen veranlasst oder begünstigt wird. Der Magensaft unterscheidet sich durch manche Reaktionen von einer reinen Salzsäurelösung gleicher Acidität; Richet führte unter anderem an, dass er nicht wie diese die äquivalente Menge eines zugefügten Acetats zu zerlegen im Stande sei, denn er erhielt beim Schütteln der mit Natriumacetat versetzten reinen Salzsäurelösung mit Aether den Coefficienten der Essigsäure, während für den Magensaft ein erheblich höherer Coefficient erhalten wurde. Da eine mit Leucin versetzte Salzsäurelösung sich ähnlich verhielt, auch aus 8 Labmagenschleimhäuten vom Kalb sich 5.6 g Leucin darstellen liessen, so schloss Richet, dass im Magensaft die Salzsäure grösstentheils an Leucin gebunden sei. Ewald konnte allerdings aus der Schleimhaut eines Hundemagens Leucin gewinnen, wenn dieselbe während der Verdauung entnommen wurde; Tyrosin fand sich nur nach Phosphorvergiftung in der Schleimhaut, in dem Magenschleime auch bei einem nicht vergifteten Thiere, nicht aber, wenn der Hund mehr als zwei Tage gehungert hatte; er schliesst daraus, dass das Leucin und Tyrosin sich normal nur im Mageninhalt bei der Verdauung bildet und leugnet die Secretion einer »Leucin-Chlorwasserstoffsäure«. — Schliesslich berichtet Ewald, dass Fibrin, welches nach Aufquellen in Salzsäure (5 pCt.) durch Auswaschen aller auf Lakmus reagirenden freien Säure befreit wurde, bei 10—12stündiger Digestion im Brütöfen durch

wässrige Pepsinlösung bei neutraler Reaktion theilweise peptonisirt wird.

Herter.

**Ueber einen Fall von Lymphangiectosie mit Lymphorrhagie** von Paul zur Nieden (*Arch. f. pathol. Anat.* 90, 350—387). Bei einem Mädchen entleerte sich aus den grossen Schamlippen eine milchige Flüssigkeit, welche nach Latschenberger bei einem specifischen Gewichte = 0.99941 enthielt: Wasser 93.32 pCt., fester Rückstand 6.68 pCt., Asche 0.81 pCt., Eiweiss 4.12 pCt., Fett 1.75 pCt. Der reiche Fettgehalt, welcher der Flüssigkeit durch Aether (ohne Zusatz von Natronlauge) entzogen werden konnte, weist auf die Beimengung von Chylus hin. Seite 380 Zusammenstellung von älteren Analysen ähnlicher Flüssigkeiten.

Herter.

**Ueber einen neuen Formbestandtheil des Blutes und dessen Rolle bei der Thrombose und der Blutgerinnung** von Julius Bizzozero (*Arch. f. pathol. Anat.* 90, 261—332). Die Arbeit bringt mehr anatomische als chemische Daten.

Herter.

**Ueber die in den malarischen und gewöhnlichen Erdbodenarten enthaltenen Keime und niederen Organismen** von Ceci (*Arch. f. experim. Pathol.* 16, 1—80). Behandelt unter anderem den Einfluss der Hitze und des salzsauren Chinins auf die betreffenden Organismen.

Herter.

**Weitere Beiträge zur Lehre vom Icterus** von Ernst Stadelmann (*Arch. f. experim. Pathol.* 16, 118—132). Nachtrag zu der in *diesen Berichten* 15, 2387 referirten Arbeit. Verfasser bespricht die Eigenthümlichkeiten des Icterus der Kaninchen, die physiologische Gallenfarbstoffausscheidung durch den Urin im Hungerzustande und der Icterus nach subcutaner Injection von Toluylendiamin. Bestimmungen an Gallenfistelhunden zeigten, dass hier der Icterus mit einer bedeutenden Vermehrung des durch die Galle ausgeschiedenen Bilirubins einhergeht, dass derselbe also durch die Polycholie bedingt wird. Eine gleichzeitige Vermehrung der Gallensäuren in der Galle war nicht zu constatiren. — Zur Gewinnung des Bilirubins aus dem Harn wurde dasselbe mit Kalkmilch ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Salzsäure unter Kühlen mit Kältemischung bis zu ganz schwach alkalischer Reaktion versetzt, wieder ausgewaschen, getrocknet, gepulvert, unter vorsichtigem Ansäuern durch verdünnte Salpetersäure mit Chloroform extrahirt, zuletzt in der Wärme, die Rückstände der Chloroformextrakte mit Aether gewaschen und aus Chloroform umkrystallisirt.

Herter.

**Beiträge zur Kenntniss der pharmakologischen Gruppe des Digitalins** von O. Schmiedeberg (*Arch. f. experim. Pathol.* 16, 149—187). Diese von Buchheim aufgestellte Gruppe, welche die



meisten dem Pflanzenreiche entstammenden, stickstofffreien, starken Gifte umfasst — Schmiedeberg giebt eine systematische Zusammenstellung von 19 derselben — bewirkt Erhöhung des Blutdrucks in kleinen Dosen, Tod durch systolischen Herzstillstand in grossen. Chemisch haben diese Stoffe nur gemeinsam, dass sie keinen Stickstoff enthalten und keinen sauren Charakter haben; die meisten sind Glykoside.

I. Ueber die wirksamen Bestandtheile von *Nerium Oleander* L. Die gepulverten Blätter wurden mit Alkohol 50 pCt. ausgezogen und das Extrakt mit Bleiessig und Ammoniak fraktionirt gefällt. Die erste (gelbe) Fraktion bestand aus einer Gerbsäureverbindung, die zweite (weisse) lieferte das Neriin. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich zunächst Neriantin in hellen Flocken aus, später Oleandrin als harzige Masse. Das Neriin ist vielleicht identisch mit Digitalein aus *Digitalis purpurea*. Es kann auch durch Alkaloidreagentien, z. B. Kaliumwismuthjodid oder Gerbsäure gefällt werden; die Gerbsäureverbindung wird in Alkohol gelöst, mit Zinkoxyd auf dem Wasserbade eingetrocknet, dann das freigewordene Neriin mit Alkohol absol. extrahirt und durch Aether gefällt; Wiederholung letzterer Behandlung dient zur Reinigung. Das Neriin ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Aether, Benzin, giebt wie fast alle specifischen Oleander- und Digitalisbestandtheile gelbe oder grüngelbe Färbung beim Kochen mit concentrirter Salzsäure. Auch giebt Neriin, Oleandrin und Neriantin sowie ihre durch Kochen mit Säuren neben Glukose erhältlichen Spaltungsprodukte Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure und Bromkalium ebenso wie Digitalin und Digitaliresin. Das Oleandrin wird durch Lösen in viel Wasser (Löslichkeit 2 bis 3  $\frac{0}{100}$ ) und Ausschütteln mit Chloroform gereinigt erhalten als glashelle, sehr leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzin, auch in mässig concentrirter Essigsäure lösliche Masse, die bei Berührung mit Wasser allmählich undurchsichtig wird. Bei langsamem Verdunsten der wässrig alkoholischen Lösung scheidet es sich theilweise in dünnen Tafeln ohne Krystallstruktur aus. Bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich ebenso wie das Neriin; es wirkt wie Digitalin. Das unreine Neriantin (siehe oben) wird in wenig warmem, wässrigem Alkohol gelöst und Aether zugefügt. Wird nun die ätherische Lösung von der am Boden des Gefässes abgesetzten, wässrigen Schicht abgegossen und wieder mit Aether und etwas Wasser versetzt, so scheidet sich in der von Neuem abgesetzten, wässrigen Schicht das Neriantin allmählich in weissen Flocken aus, welche über Schwefelsäure gummiartig eintrocknen. Aus heissem, absolutem Alkohol scheidet es sich in halbrunden Sphärökrystallen ab, aus wässrigem Alkohol in feinen Fäden, aus ätherhaltigem Wasser in feinen, weichen Krystallnadeln. Es zeigt ähnliche

Löslichkeitsverhältnisse wie das Digitalin, wirkt aber nicht wie dieses.

II. In *Apocynum cannabinum* L. ist nach Untersuchungen von Water enthalten Apocynin, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser fast gar nicht löslich, ein harziger Körper, welcher kein Glycosid zu sein scheint und wie Digitalin wirkt; ferner Apocynein, ein Glycosid, ähnlich dem Digitalein. Beiden fehlt die Bromschwefelsäurereaktion.

Herter.

**Die Arsenwasserstoffvergiftung. Ein weiterer Beitrag zur Lehre vom Icterus** von Ernst Stadelmann (*Arch. f. experim. Pathol.* 16, 221—255). Die Einathmung von Arsenwasserstoff bewirkt beim Menschen Icterus; bei Thieren constatirte Naunyn (*Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1868) ebenso wie die übrigen Autoren keinen Icterus, beobachtete aber später, nach mündlicher Mittheilung an den Verfasser, das Eintreten desselben. Stadelmann sah denselben bei Hunden und Katzen eintreten, wenn die Vergiftung nicht entweder zu heftig oder zu schwach war. Allerdings fanden sich dabei nicht immer Gallensäuren im Harn, was durch eine verminderte Bildung derselben erklärt wird. Vergiftungsversuche an Gallenistelhunden zeigten in der Galle den Gallenfarbstoff absolut um das  $3\frac{1}{2}$ fache, relativ um das 20fache vermehrt, während die Gallenmenge um das  $5\frac{1}{2}$ fache und die Gallensäuren um das 10fache abgenommen hatten. Die Eindickung der Galle, welche auch nach Injection von Hämoglobinlösung in das Blut beobachtet wurde, sieht Verfasser als Grund der Resorption derselben an, so dass der eintretende Icterus nicht als hämatogener, sondern als hepatogener aufzufassen ist. — Vergleichende Versuche an hungernden Hunden ergaben, bei gleichbleibender Bilirubinausscheidung (vgl. Vossius, *quantitativ-spektralanalytische Bestimmung des Gallenfarbstoffes in der Galle*: J. D. Giessen 1879), ebenfalls eine Verminderung der Gallensäuren und der Galle, aber keine so hochgradige Eindickung der letzteren, so dass der Hungericterus sich nicht auf dieselbe Weise erklärt wie der Arsenwasserstofficterus.

Herter.

**Weiterer Beitrag zur Kenntniss der Wirkung der Oxalbasen auf den Thierkörper** von Hugo Schulz und J. Nep. Mayer (*Arch. f. exper. Pathol.* 16, 256—264). Im Anschluss an Untersuchungen über das salzsaure Oxaläthylin (l. c. XIII, 304) experimentirten Verfasser mit Chloroxalmethylin, Oxalmethylin und Oxalpropylin. Die gechlorten Basen wirkten stärker narkotisch.

Herter.

**Ueber die physiologische Wirkung des Paraldehyds und Beiträge zu den Studien über das Chloralhydrat** von Vincenz Cervello (*Arch. f. exper. Path.* 16, 265—290). Das Paraldehyd, welches vom Erwachsenen zu 10 g pro die vertragen wird, empfiehlt Verfasser als Hypnoticum und Anästheticum.

Herter.

**Der Einfluss der Mikroorganismen auf die Caries der menschlichen Zähne** von Willoughby Miller (*Arch. f. exper. Path.* 16, 291—304). Das erste Stadium der Zahncaries, namentlich das Entkalken des Zahngewebes, wird in weit überwiegendem Grade von den durch Gährung in der Mundhöhle erzeugten Säuren bedingt; darauf folgt erst die Einwanderung der Pilze.

Herter.

**Die Kohlensäure in der Grundluft** von G. E. Bentzen (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 446—469). Nach einer Uebersicht der über den Gegenstand bereits vorhandenen Literatur theilt der Verfasser seine eigenen Versuche mit und kommt auf Grund seiner und fremder Beobachtungen zu dem Schluss, dass es nicht möglich sei, weder aus dem Kohlensäuregehalt, noch aus dem Nitrifikationsprocess, noch aus der chemischen Beschaffenheit der organischen Substanz die Disposition einer Stadt oder eines Stadttheils für Bodenkrankheiten zu erklären. Der Kohlensäuregehalt hängt ausser von Temperatur und Feuchtigkeit namentlich von der Durchlässigkeit des Bodens ab und von dem Gehalt an organischer Substanz. In hygienischer Hinsicht ist es aber natürlich sehr zweierlei, ob diese organische Substanz Humuserde oder eingedrungene Jauche ist.

Schotten.

**Versuche über den Stoffwechsel von Kindern bei ausschliesslicher Milchnahrung** von Camerer (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 488—495). Die Versuche erstrecken sich auf 5 Kinder im Alter von 12—4 Jahren und über eine Versuchsdauer von 4 Tagen. Die tägliche Milchzufuhr betrug nahezu 2 L für jedes Kind. Als Geschmacks corrigens erhielten die Kinder, so oft sie wollten, dünnen Kaffee oder Thee; doch mochte keines derselben die Milch länger als vier Tage trinken. Erbrechen trat niemals ein. Die Hauptergebnisse der an Details reichen Untersuchung sind in folgender Tabelle niedergelegt:

|  | 1.   | 2.   | 3.    | 4.    | 5.    |
|--|------|------|-------|-------|-------|
| Auf 100 Nahrungsfixa kommen Kothfixa                               | 7.1  | 4.4  | 6.5   | 6.8   | 6.7   |
| Auf 100 N der Nahrung kommen N im<br>im Koth . . . . .             | 5.2  | 3.3  | 5.5   | 8.0   | 9.3   |
| Auf 100 N der Nahrung kommen N im<br>Urin . . . . .                | 94.8 | 88.3 | 117.2 | 106.3 | 106.7 |
| Auf 100 Fett der Nahrung saurer<br>Aetherextrakt im Koth . . . . . | —    | —    | 5.8   | 6.1   | 5.8   |
| Auf 100 Asche der Nahrung Asche im<br>Koth . . . . .               | —    | —    | 48.3  | 48.5  | 46.8  |
| Auf 1000 Wasser der Nahrung Urin .                                 | 869  | 928  | 870   | 873   | 834   |

Ein Kind hat also im Durchschnitt täglich 9.43 g Stickstoff verzehrt und in Koth und Urin zusammen ausgeschieden 9.97 g Stickstoff und dabei durchschnittlich 113 g pro Tag an Gewicht verloren.

Schotten.

**Ueber die Nägeli'sche Theorie der Gährung ausserhalb der Hefezellen** von A. Mayer (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 543—552). Verfasser kommt auf Grund zweier Versuchsreihen zu dem Resultat, dass einmal Sprossbefezellen nicht durch eine Membran, also gleichsam durch Fernwirkung Zucker vergähren können und zweitens, dass Bacterien- und Hefegährung sich nicht gegenseitig ausschliessen oder beschränken. In der ersten Versuchsreihe hat er unverletzte Johannisbeeren 21 Stunden lang in Wasser und zu gleicher Zeit eine gleiche Quantität in mit Hefe versetztes Wasser gebracht und gefunden, dass der Alkoholgehalt in den der Einwirkung der Hefe ausgesetzt gewesenen Beeren nur um ein ganz geringes vermehrt war. In der zweiten Versuchsreihe hat er Zuckerlösung der Einwirkung von Stäbchenbacterien und Hefe ausgesetzt und gefunden, dass bei grösserem Hefegehalt nicht nur die Alkoholgährung, sondern auch die Säuregährung fortdauernd zunahm.

Schotten.

**Ueber Gährung ausserhalb der Hefezellen** von C. Nägeli (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 543—552). Verfasser hat den ersten Versuch Mayer's mit Kirschen angestellt und gefunden, dass nach 40 Stunden die der Einwirkung der Hefe ausgesetzt gewesenen Kirschen bereits fast doppelt so viel Alkohol enthielten, als diejenigen, welche in reinem Wasser gelegen hatten. Die zweite Versuchsreihe Mayer's betreffend zeigt er, dass aus dessen eigenen Versuchen ein bedeutend stärkeres Zunehmen des Alkohols im Verhältniss zur Zunahme der Säure hervorgeht. Ferner setzt er an den Versuchen aus, dass Mayer bei Bestimmung der Acidität die Menge der Milchsäure und Essigsäure bestimmt hat, während die letztere vielmehr, als aus dem Alkohol entstanden, als Alkohol hätte berechnet werden müssen; weiter, dass er das numerische Verhältniss der Spalt- und Sprosspilze nicht gekannt hat, dass er die Luft nicht gehörig ausgeschlossen hat und anderes mehr.

Schotten.

**Beobachtungen an Hunden mit Gallenistel** von F. Röhm ann (*Pflüger's Archiv* XXIX, 509—536). Bei den mehrere Wochen hindurch beobachteten Hunden mit Gallenistel ist die Darmfäulniss, entgegen den Erfahrungen von Bidder und Schmidt, nicht vermehrt. Bei Fütterung mit Metzendorf-Zwieback, Fleisch und Butter zeigten die Hunde normale Verdauung; nur bei ausschliesslicher Fleischfütterung oder nach Eingabe von Fettsäure bekamen die Hunde Diarrhöen, welche aber nach Uebergang zur normalen Kost wieder verschwanden. Die Abwesenheit der erhöhten Darmfäulniss ergab sich einmal daraus,

dass die Aetherschwefelsäuren des Harns nicht vermehrt waren, zweitens aus der normalen Beschaffenheit des Kothes. Die Stickstoffbestimmungen im Koth ergaben eine normale Ausnutzung der Nahrungsmittel und machen Kühne's Erklärung unnöthig, wonach bei Gallen fistelhunden das Nahrungsbedürfniss deshalb gesteigert ist, weil die in Folge des Fehlens der Galle im Darm fortbestehende Pepsinverdauung die pankreatische Verdauung störe. Die Resorption der Fette und Fettsäuren fand der Verfasser in Uebereinstimmung mit Bidder und Schmidt bei den Gallen fistelhunden bedeutend verringert, aber nicht ganz aufgehoben. Bemerkenswerth ist, dass nach den Versuchen des Verfassers die Fette nicht unverändert in die Fäces übergehen, sondern zum allergrössten Theil als freie Fettsäuren, zu einem kleineren Theil als Seifen, zum kleinsten als Neutralfette, während Voit behauptet (Ueber die Bedeutung der Galle u. s. w., Stuttgart 1882), dass die Fette bei Gallen fistelhunden grösstentheils unverändert in die Fäces gelangen. Bezüglich der Art der Resorption der Fette verwirft der Verfasser die Theorie der Osmose nach Emulsion durch die Galle und ist geneigt, letzterer eine anregende resp. erhaltende Wirkung auf die Epithelzellen zuzuschreiben, die er wie Hoppe-Seyler als lebende Organismen auffasst.

Schottou.

### Analytische Chemie.

**Eine Bürette für Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen,** von Karl Abraham (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 28). Die Bürette besteht aus einem graduirten Cylinder und einem heberartig gebogenen Glasrohre, welches mittelst eines Ringes an dem Cylinder so befestigt ist, dass es sammt dem Ringe mit geringer Reibung auf und nieder bewegt werden kann. Die Ausflussgeschwindigkeit kann durch mehr oder minder tiefes Eintauchen des Hebers beliebig erhöht und verringert werden. Wird der Heber ganz aus der Flüssigkeit gehoben, so entleert er sich doch nicht, weil er gleichschenkelig gemacht ist.

Schertel.

**Scheidetrichter und Fettbestimmungsapparat** von Gawalovsky (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 30). Der zum Verständnisse unentbehrlichen Zeichnungen wegen muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Schertel.

**Ueber ein neues Verfahren der Bereitung einer Maassflüssigkeit zur Härtebestimmung des Wassers** von C. R. C. Tichborne (*Chem. News* 46, 235). Die Lösung von Oelseife stellt Verfasser

sich dar, indem er eine alkoholische Lösung von Oelsäure mit einigen Tropfen Phenolphthaleïn versetzt und aus einer Bürette Normalnatronlösung bis zum Erscheinen der röthlichen Färbung zufließen lässt. 4.575 g Oelsäure verlangen 0.62 g NaHO oder 15.5 ccm Normalnatron, Die aus dieser Menge erhaltene Seife wird mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und Spiritus auf 820 ccm verdünnt und entspricht sodann der ursprünglichen von Clarke angegebenen Lösung. — Wird bei Bereitung der Seifenlösung Wasser statt Alkohol angewendet und die doppelte Menge Natronlauge zugegeben, so entsteht nach dem Verfasser ein gallertartiges Natriumoleat, welches Phenolphthaleïn nicht röthet. Nähere Angaben ertheilt der Verfasser nicht.

Schertel.

**Ueber eine neue Form eines Apparates zur Bestimmung von Ammoniak im Trinkwasser** von C. R. C. Tichborne (*Chem. News* 46, 247). Um zu verhüten, dass beim Abdestilliren des Ammoniaks aus Trinkwasser Ammoniak verloren gehe oder aus der Luft des Laboratoriums dem Destillate sich beimische, verbindet der Verfasser die tubulirte Vorlage, in deren Hals die Retorte mittelst eines Kautschukringes luftdicht eingefügt ist, mit zwei dem Liebig'schen Kaliapparate ähnlichen Kugelröhren, die mit ammoniakfreiem Wasser gefüllt sind. Der Inhalt des ersten wird nach der Destillation mit dem Inhalte der Vorlage vereinigt. Zur bequemerer Fällung mit Wasser ist an die mittelste Kugel jedes Kugelapparates eine vertical abwärts gehende Glasröhre mit Hahn angeschmolzen. Die Röhre lässt man in ein Becherglas mit Wasser tauchen, saugt in den Kugelapparat die nöthige Menge ein und schliesst darauf den Hahn.

Schertel.

**Bemerkungen zur Wasseranalyse** von Reuben Haines (*Chem. News* 46, 227). Verfasser bespricht die Ausführung der üblichen Methoden der Ammoniakbestimmung in Wassern in eingehendster, einen Auszug nicht gestattender Weise.

Schertel.

**Ueber die Darstellung von alkalischer Permanganatlösung zum Gebrauche bei der Wasseranalyse** von Josef Stapleton (*Chem. News* 46, 284). Verfasser behauptet, dass ein beträchtlicher Theil der stickstoffhaltigen Substanzen, welche dem Aetzkali hartnäckig anhaften, dadurch entfernt werde, dass man das Kali in Calciumcarbonat enthaltendem Wasser löse. Das Kaliumpermanganat, in destillirtem Wasser gelöst, wird mit der geklärten Kalilösung vermischt. Das so dargestellte Reagens enthält immer noch Ammoniak, welches durch Destillation — am vortheilhaftesten mit Hilfe eines eingeleiteten Dampfstromes — entfernt werden muss.

Schertel.

**Vorschlag zu einer Methode, um Kohlensäure, Stickstoff u. s. w. in gewissen Verbindungen zu bestimmen**, von K. Söndén

(*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 23—27). Verfasser beschreibt einen Apparat, mit welchem er die Menge der aus Verbindungen entwickelten Gase nicht aus dem Volumen bei constantem Drucke, wie beim Azotometer und dem Scheibler'schen Apparate, sondern bei constantem Volumen aus der Druckdifferenz vor und nach dem Versuche bestimmt. Er bezweckt damit die Anwendung eines Barometers zu umgehen und dadurch eine einfachere Formel zur Berechnung zu gewinnen. Wegen des Weiteren muss auf das Original und die demselben beigegebene Zeichnung verwiesen werden.

Schertel.

**Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Stickoxydgases resp. der Salpetersäure** von C. Böhmer (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 20—23. Verfasser fängt das über Chlorcalcium getrocknete Stickoxydgas in einem Kaliapparate auf, welcher mit einer Lösung von 10 g Chromsäure in 10—15 ccm einer 12procentigen Salpetersäure gefüllt ist und bestimmt die Gewichtszunahme des Kaliapparates und des dahinter angefügten Chlorcalciumröhrchens (siehe *diese Berichte* XV, 1211). Eine Zeichnung veranschaulicht die Einrichtung des Apparates, wenn Salpetersäure nach dieser Methode bestimmt und deshalb durch die Eisenchlorürreaktion in Stickoxyd übergeführt werden soll.

Schertel.

**Bestimmung der Schwefelsäure bei Anwesenheit grosser Mengen von Chloralkalien** von B. Schultze (*Landw. Vers.-Stat.* XXVIII, 161—165). Aus Lösungen mit grossen Mengen von Chloralkalien, wie solche z. B. beim Schmelzen organischer Substanzen mit Salpeter und Kali zur Oxydation des Schwefels erhalten werden, fallen mit dem schwefelsauren Baryt erhebliche Mengen Chloralkalien, bis 3 pCt. des Niederschlages, nieder. (Bereits von H. Rose, (*Pogg. Ann.* 113, 627, *Zeitschr. anal. Chem.* 1, 80 nachgewiesen.)

Schertel.

**Prüfung auf Baryum oder Schwefelsäure** von Spencer Pickering (*Chem. News* 46, 223). Die schwächste Barytlösung, in welcher noch mit Sicherheit eine Reaktion mit Schwefelsäure vorgenommen werden konnte, enthielt 0.0000012 g Ba oder 0.00000135 g BaO im Cubikcentimeter, oder 1 Baryum in 833000 Wasser. Da die Trübung bereits in 2 ccm Lösung sichtbar wurde, so können also noch 0.0000024 g Baryum nachgewiesen werden.

Schertel.

**Methode zur Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs in Auflösungen, die Schwefelwasserstoff enthalten**, von Haldor Topsøe (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 5—10). Verfasser oxydirt den gelösten Schwefelwasserstoff mit einer Salpetersäure enthaltenden Permanganatlösung und zwar, wenn Chlor oder Brom bestimmt werden soll, mittelst raschen Zusatzes einer ziemlich starken Lösung bis zur bleibenden starken Rothfärbung oder auftretendem Bromgeruch, wobei aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird; im Falle dass Jod zu

bestimmen ist, mit schwächerer Permanganatlösung, bis mit dem Erscheinen der braungelben Jodfärbung die Abscheidung des Schwefels vollendet ist. Die Ueberführung des freien Broms und Jods in die Wasserstoffverbindungen sowie die Zerstörung und Lösung des überschüssigen Permanganates und des ausgeschiedenen Manganhyperoxydes geschieht durch schweflige Säure, beziehentlich Oxalsäure, worauf die Halogene mit Silbernitrat gefällt werden. Schertel.

**Zur Trennung von Strontian und Kalk** von D. Sidersky (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 10). Wird eine neutrale Lösung von Strontian und Kalk mit einem Gemische von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammonium versetzt, so ist in dem Niederschlage der Strontian nur als schwefelsaures, der Kalk nur als oxalsaures Salz vorhanden. Aus dem Niederschlage kann auf dem Filter das Calciumoxalat durch verdünnte Salzsäure gelöst werden. Wird die Lösung von Strontian und Kalk vor dem Zusatze der beiden Ammonsalze mit Salzsäure schwach angesäuert, so wird nur Strontiumsulfat gefällt und der Kalk aus dem Filtrate durch Ammoniak als Oxalat niedergeschlagen. Schertel.

**Bestimmung des Schwefels im Roheisen** von H. Rocholl (*Chem. News* 46, 236). Verfasser widerspricht der Behauptung von C. Craig, dass der Rückstand von der Auflösung des Roheisens in starker Salzsäure stets schwefelfrei sei, selbst wenn das Roheisen beträchtliche Mengen von Kupfer enthalte, und giebt die analytischen Belege für seine Ansicht. Schertel.

**Beeinträchtigung der Rhodaneisenreaktion durch Salze der alkalischen Erden** von Hermann Werner (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 44). Grössere Mengen Chloride der alkalischen Erden, besonders Chlorcalcium, schwächen die Reaktion des Rhodankaliums auf Eisenoxyd und können dieselbe unter Umständen ganz verhindern; ähnlich wirken die Chloralkalien und die Nitrate der alkalischen Erden. Schertel.

**Maassanalytische Bestimmung von Kupfer, Eisen und Antimon** nach F. Weil's Verfahren (*Chem. News* 46, 284; aus der *Revue des mines*). Siehe *Zeitschr. anal. Chem.* 9, 297 und 17, 439. Schertel.

»Pyrological Notes« von W. A. Ross (*Chem. News* 46, 283 und 47, 4). Schertel.

»Pyrological Notes« von W. A. Ross (*Chem. News* 46, 248). Verfasser befürwortet bei der Löthrohruntersuchung an Stelle von Boraxperlen solche von Borsäure anzuwenden und legt die angeblich erwachsenden Vortheile dar. (Die als charakteristisch geschilderten Erscheinungen treten in der vom Verfasser beschriebenen Weise nicht auf. Der Ref.) Schertel.

**Zur maassanalytischen Bestimmung der Hyperoxyde** von W. Diehl (*Dingl. polyt. Journ.* 246, 196—200). Um Kaliumbichromat aus der Menge Jod, welche von jenem bei Digestion mit Jodkalium-



lösung abgeschieden wird, bestimmen zu können, darf man das Reaktionsgemisch statt mit Salzsäure (Mohr) auch mit Oxalsäure ansäuern; Manganoxydoxydul giebt dagegen, wenn statt der Salzsäure Oxal- oder Essigsäure benutzt wird, zu wenig Jod. Pyrolusit und vermeintliches Mangansuperoxyd, wie es aus Mangansulfat auf Zusatz von Permanganat bei Gegenwart von Salpetersäure ausfällt (es enthält 87.3—87.8 pCt.  $MnO_2$ ), kann behufs jodometrischer Bestimmung gleich gut mit salzsaurer oder mit essigsaurer Jodkaliumlösung digerirt werden; im letzteren Falle macht etwa vorhandenes Eisenoxyd kein Jod frei, wie direkte Versuche mit Ferriacetat bestätigten, so dass man Manganbioxyd sowohl neben Eisenoxyd, als auch Eisenoxyd durch die Differenz der ein Mal mit Salzsäure, das andere Mal mit Essigsäure und Jodkalium digerirten Oxyde bestimmen kann. Auch bei der jodometrischen Untersuchung von Mennige und Bleisuperoxyd empfiehlt sich Ersatz der Salzsäure durch Essigsäure.

Gabriel.

**Neues Verfahren einer raschen maassanalytischen Bestimmung des Manganhyperoxydes** von J. W. Chalmers Harvey (*Chem. News* 47, 2). Das Hyperoxyd wird mit Salzsäure und überschüssigem Zinnchlorür gekocht, darauf Eisenchlorid im Ueberschusse zugegeben, um den Rest des Zinnchlorürs zu oxydiren und das durch Reduktion gebildete Eisenchlorür mit doppelt chromsaurem Kalium gemessen.

Schertel.

**Neue Methode zur Trennung der Vanadinsäure von den Metallen** von W. Halberstadt (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 1—11). Vanadinsäure lässt sich von Baryum, Calcium, Zink und Blei nach dem von Classen (*Zeitschr. anal. Chem.* 18, 391) für die Scheidung der Phosphorsäure und Arsensäure von den Metallen angegebenen Verfahren trennen. Der Rückstand der zur Trockne verdampften salzsauren Lösung wird mit überschüssiger, gesättigter Lösung von Ammoniumoxalat und einigen Tropfen concentrirter Essigsäure aufgenommen, hierauf unter langsamem Zutropfen von Essigsäure, solange noch ein Niederschlag bewirkt wird, im Becherglase erhitzt. Nach mehrstündiger Digestion in gelinder Wärme wird der Niederschlag filtrirt, mit der Mischung von gleichen Theilen concentrirter Essigsäure, Wasser und Alkohol gewaschen, das Filtrat in gewogener Platinschale eingedampft und nach Verjagung der Ammoniaksalze das zurückbleibende Vanadinoxid im Sauerstoffstrome geschmolzen und als Vanadinsäure bestimmt. Nur von den oben genannten Metallen ist die Trennung nach dieser Methode befriedigend. Vanadinsäure löst sich beim Kochen mit Oxalsäure unter Reduktion mit blauer, in den Oxalaten der Alkalien mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Essigsäure in Blau übergeht. Aus der Lösung in Kaliumoxalat kann auf Zusatz von Alkohol und Essigsäure alles Vanadin als missfarbiges, grünes bis dunkelblaues

Oxyd abgeschieden werden; mit Natriumoxalat gelingt die Ausscheidung durch Alkohol nicht so vollständig, weniger noch bei Ammoniumoxalat. Meta- und orthovanadinsaure Salze verhalten sich wie die freie Säure.

Schertel.

**Bestimmung der Salicylsäure in Milch und Butter** von A. Remont (*Bull. soc. chim.* 38, 547—548). 20 ccm Milch werden mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure bis zur Bildung einer gleichmässigen Mischung, dann mit 20 ccm Aether geschüttelt. 10 ccm des Aetherextraktes werden verdunstet, der Rückstand mit 10 ccm Alkohol von 40° gelöst, nach dem Erkalten filtrirt und 5 ccm des Filtrates in einem graduirten Rohre von 0.015 m Weite mit 2—3 Tropfen 100stel Eisenchloridlösung versetzt; die dabei auftretende Färbung vergleicht man mit einer Flüssigkeit, welche auf analoge Weise aus einer 0.1—0.2 g Natriumsalicylat pro Liter enthaltenden Milch hergestellt ist (vgl. *diese Berichte* XV, 2944). Zur Butteruntersuchung werden 10 g mit 50 ccm Alkohol gekocht und im Uebrigen wie vorher angegeben behandelt.

Gabriel.

**Analyse eines Helvyns aus Virginia** von Reuben Haines (*Chem. News* 47, 6). Ein neuer Fundort dieses seltenen Minerals wurde bei Amelia Court House, Virginia, entdeckt. Es kommt vor in Begleitung von Orthoklas und Topazolith in schwefelgelben Kristallen vom specifischen Gewicht 3.29. Das Ergebniss der vom Verfasser mit allerdings nicht zureichendem Materiale ausgeführten Analyse fügt sich nach Abzug der als Quarz vorhandenen Kieselsäure keiner der bisher aufgestellten Formeln.

Schertel.

**Analysen von Tabakasche** von R. Romanis (*Chem. News* 46, 248). Verfasser giebt die Analysen von Blättern und Blattrippen dreier Tabaksorten von Birma und Indien.

Schertel.

**Neue Methode, Farbstoffe auf Garnen und Geweben zu ermitteln**, von Julius Joffre (*Chem. News* 46, 211—212). Als Reagentien kommen Kalilauge (10 pCt.), Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Ferrisulfat und concentrirte Zinnsalzlösung zur Verwendung. Rothe Farbstoffe werden durch Kalilauge entweder 1) violett oder blau 2) braun oder 3) hellgelb resp. grau oder bleiben 4) unverändert. Violette Farbstoffe unterscheiden sich im Verhalten gegen Kali, indem sie entweder verändert oder nicht angegriffen werden. Die auf die verschiedenen Farbstoffe bezüglichen Einzelheiten lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben.

Gabriel.