

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das elektrische Leitungsvermögen einiger Cadmium- und Quecksilbersalze in wässrigen Lösungen von O. Grotrian (*Ann. Phys. Ch. N. F. XVIII, 177*). Verfasser sucht gewisse Anomalien in dem Leitungsvermögen und dem elektrolytischen Verhalten einiger Salze zu erklären, indem er sich auf die Hypothese stützt, dass die Moleküle derselben in der Lösung in Gruppen vereinigt sind. Des Näheren lässt sich die Abhandlung auszüglich nicht wiedergeben.

Horstmann.

Ueber die Zähigkeit von Salzlösungen von J. Wagner (*Ann. Phys. Ch. N. F. XVIII, 259*). Verfasser hat eine grosse Anzahl von Salzlösungen durch Transpirationsversuche bei verschiedener Verdünnung und verschiedenen Temperaturen auf ihre Zähigkeit untersucht, und dadurch das schon vorhandene Beobachtungsmaterial in dankenswerther Weise vervollständigt. Er findet jedoch keine allgemeineren Gesetzmässigkeiten, die ohne zahlreiche Ausnahmen bestehen. Er glaubt, dass die Dissociation der gelösten Salze vielfach etwa vorhandene Regelmässigkeiten stört, und untersucht deshalb speciell die Zähigkeit des Kupferchlorides, dessen Lösungen bekanntlich mit Temperatur und Verdünnung einen Farbenwechsel zeigen, der durch Aenderung des Krystallwassergehaltes erklärt wird.

Horstmann.

Destillation im Vacuum von A. Schuller (*Ann. Phys. Ch. N. F. XVIII, 317*). Verfasser vermag mittelst einer früher (*Ann. Phys. Ch. N. F. XIII, 528*) beschriebenen selbstthätigen Quecksilberluftpumpe ein sehr vollkommenes Vacuum herzustellen und für längere Zeit zu erhalten. In diesem Vacuum hat er jetzt verschiedene schwer flüchtige oder leicht zersetzliche Stoffe der Destillation unterworfen und die dabei auftretenden Erscheinungen studirt. Es zeigt sich u. A., dass durch die Destillation im Vacuum leicht vollständige Trennung verschieden flüchtiger Stoffe zu erreichen ist, so dass die Methode zur Reinigung dienen kann. — Von den untersuchten Elementen sind verhältnissmässig leicht sublimirbar Selen, Tellur, Cadmium, Zink, Magnesium,

Arsen und Antimon, während auffallender Weise die leicht schmelzbaren Metalle Wismuth, Blei und Zinn schwer sublimiren, letzteres noch nicht bei deutlicher Rothgluth. Die abweichende Erfahrung von Demarçay (*Compt. rend.* 95, 183) erklärt Verfasser durch Verunreinigungen jener Metalle, welche er durch fraktionirte Destillation entfernen konnte. — Manche der sublimirbaren Stoffe können bei stärkerem Erhitzen geschmolzen werden, ehe sie verdampfen. Dies erklärt sich vermuthlich durch die Druckdifferenz, die zur Fortführung des erzeugten Dampfes nöthig ist und die um so grösser wird, je rascher die Verdampfung erfolgt. — Talg, Wachs, Colophonium u. s. w. hat Verfasser ohne Zersetzung destilliren können.

Horstmann.

Zur Volumänderung der Metalle beim Schmelzen von F. Nies und A. Winkelmann (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXIII, 364). Die Verfasser beseitigen ein Missverständniss, nach welchem Angaben von Roberts und Wrightson gegen ihre eigene Beobachtungen (vgl. *diese Berichte* XIV, 1558) sprechen sollten. Jene Angaben enthalten das specifische Gewicht der Metalle nur für gewöhnliche Temperatur, nicht bei der Schmelzhitze.

Horstmann.

Zu K. Strecker's Abhandlungen: die specifische Wärme der gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom, Jod u. s. w. von L. Boltzmann (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XVIII, 309). Die kinetische Gastheorie lässt bekanntlich für das Verhältniss der specifischen Wärme mehratomiger Gase Werthe vorhersehen, die sehr unbefriedigend mit der Beobachtung stimmen, so lange man annimmt, dass die Atome innerhalb des Moleküls frei beweglich sind. Hr. Boltzmann denkt sich deshalb die Atome eines Moleküls in unveränderlicher Lage gegeneinander, was jedenfalls auch mit den Ansichten der Chemiker besser verträglich ist, als völlig freie Beweglichkeit. Die Moleküle können dann als starre Körper behandelt werden, und es ergeben sich drei verschiedene Werthe des Verhältnisses k der specifischen Wärmen. Wenn die Moleküle Kugelgestalt haben, ist $k = 1.67$, wenn sie die Gestalt von Rotationskörpern haben, $k = 1.4$, wenn sie endlich beliebige andere Gestalt besitzen, $k = 1.33$. Dabei ist vorausgesetzt, dass kein Energieverbrauch stattfindet, welcher nicht zur Vermehrung der Wärmebewegung dient. Verfasser weist nun darauf hin, dass durch die Beobachtungen Strecker's an zweiatomigen Gasen seine Rechnungen sich bestätigen, insofern die erhaltenen Zahlen sich merklich alle einem der berechneten Werthe für k nähern. Gasmoleküle mit drei und mehr Atomen scheinen sich indessen anders zu verhalten, vermuthlich weil der Zusammenhalt ihrer Atome mit steigender Temperatur gelockert wird. Verfasser deutet an, in welcher Richtung man durch Experimente weiteren Aufschluss erwarten darf.

Horstmann.

Untersuchungen über die Chromate von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 399). Verfasser findet folgende Resultate calorimetrischer Messungen:

$(\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2, \text{aq})$	bei $11.6^\circ = -17.02$ Cal.
$(\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2, \text{aq})$	» $13^\circ = -12.44$ »
$(\text{CrO}_2\text{Cl}_2, \text{aq})$	» $8^\circ = +16.67$ »
$(\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2, \text{aq}, 2\text{KOH aq})$	» $12^\circ = +17.02$ »

Mehr Alkali vergrössert diese Wärmemenge nur wenig.

$(\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2, \text{aq}, 2\text{NH}_3, \text{aq})$ bei $= +20.4$ Cal.

Nach diesen und andern bekannten Daten wird die Chromsäure mit der Schwefelsäure und andern Säuren verglichen. Es zeigt sich, dass die Chromsäure aus dem normalen Chromat durch Schwefelsäure, durch Salpetersäure, Chlorwasserstoff und selbst durch Essigsäure unter Wärmeentwicklung verdrängt wird, wenn sich Parachromat bilden kann. Aus den Wärmemengen, die man beobachtet, wenn normales Chromat in wässriger Lösung mit den genannten Säuren zusammen gebracht wird, schliesst Berthelot, dass wirklich vollständige Verdrängung und Bildung von Parachromat stattfindet. Kohlensäure, auf normales Chromat einwirkend, veranlasst eine geringe Wärmeabsorption, welche eine nur partielle Verdrängung der Chromsäure andeutet. (Zu denselben Resultaten bezüglich des Verhaltens von normalem Chromat gegen die genannten Säuren kam schon Settegast (*Ann. Phys. Ch. N. F. VII*, 259) durch spectralanalytische Messungen. Auch er erklärt dieselben durch die vermuthliche Bildung von Parachromat.)

Horstmann.

Ueber die spezifische Wärme des Wassers von F. Neesen (*Ann. Phys. Ch. N. F. XVIII*, 369). Die spezifische Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, die doch zur Definition der Einheit der Wärmemengen benutzt wird, ist leider nur sehr unsicher bekannt. Während man früher annahm, dass dieselbe mit steigender Temperatur von 0° ab stetig zunehme, haben neuere Versuche wahrscheinlich gemacht, dass sie anfänglich abnimmt, bis zwischen 20° und 30° (des Luftthermometers) ein Minimum erreicht wird. Die Versuche des Verfassers, die mit dem Eiskalorimeter angestellt sind, bestätigen dieses Resultat im Allgemeinen. Dieselben werden jedoch nur als orientirende bezeichnet.

Horstmann.

Ueber die Dissociation des Wasserstoffmoleküls und das elektrische Leuchten der Gase von C. Wiedemann (*Ann. Phys. Ch. N. F. XVIII*, 509). Verfasser ist der Ansicht, dass das Linienspectrum der Gase dann erscheint, wenn die Moleküle derselben in einzelne Atome aufgelöst sind, während das sog. Bandenspectrum bei niedrigerer Temperatur von den Molekülen selbst ausgeht. Er hat versucht, die Energiemenge zu messen, welche durch elektrische Ent-

ladung einem Gase zugeführt werden muss, um die Umwandlung des Spectrums und also die vermuthliche Dissociation hervorzubringen. Es fand sich für 1 g Wasserstoff 128000 Grammcalthorien. Im Stickstoff scheint die Dissociationsarbeit noch beträchtlicher zu sein. An diese und andere Resultate früherer Arbeiten (*Ann. Phys. Ch. N. F. V.*, 511 und X, 233 und 253) wird in der vorliegenden Notiz erinnert mit Bezug auf ähnliche Ansichten Anderer. Vergl. namentlich J. Thomsen, *Thermochem. Untersuchungen*, Bd. II, p. 302.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Chromsäure von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 536). Die mitgetheilten calorimetrischen Beobachtungen über die Bildungswärme der Chromate und der Chromsäure sind wesentlich alle bereits von J. Thomsen ausgeführt worden. Berthelot erhält, wie gewöhnlich, etwas abweichende Zahlen und sucht die Unterschiede zu seinen Gunsten zu erklären. Man wird abwarten müssen, bis sich Thomsen über den Gegenstand äussert oder — schweigt.

Horstmann.

Ueber Vorlesungsversuche von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 275—281). Verfasser zeigt, wie man durch eine Reihe meist bekannter Vorlesungsversuche in kurzer Zeit einige Fundamentalsätze der Chemie demonstrieren kann: diese Versuche betreffen hauptsächlich die Volumenveränderungen, welche eintreten, wenn man durch gewisse Gase (Grubengas, Kohlenoxyd, Kohlensäure) den elektrischen Funkenstrom und zwar eventuell bei Gegenwart von Chlor, Wasserstoff, Kohle gehen lässt. Bezüglich eines der Versuche, welcher die Umwandlung eines Gemisches von 1 Volumen Grubengas und 2 Volumen Chlor in 4 Volumen Salzsäure betrifft, wird u. A. bemerkt, dass man ihn in einem Hofmann'schen Vorlesungsaudiometer ausführen kann, wenn man das Quecksilber nach Einführung des Methans und vor Einführung des Chlors mit einer dünnen Schicht (1—2 Tropfen) concentrirter Schwefelsäure bedeckt. — Unter den volumetrischen Versuchen mit Cyangas wird neben der Umwandlung in das doppelte Volumen an Stickstoff (durch den Funken) oder an Kohlensäure (durch Sauerstoff) die Ueberführung in das doppelte Volumen Ammoniak beschrieben: man misst zunächst das in dem geschlossenen Schenkel eines U-Rohrs über Quecksilber befindliche Gas bei 100°, lässt nach dem Erkalten $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ Volumen concentrirter Salzsäure aufsteigen, führt nach 4 Stunden ein tüchtiges Stück Kalihydrat ein und erhitzt wieder auf 100°: es ist vortheilhaft, vor der Ablesung noch einmal erkalten zu lassen und wieder zu erwärmen, weil sonst stets Salmiak an den Wandungen sitzen bleibt.

Gabriel.

Ein neuer Apparat zur Dampfdichte-Bestimmung von D. Mendelejew. Vorl. Mittheil. (*Protok. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1883, 60). Die zu untersuchende Verbindung wird in einem Röhrchen in den

oberen Theil des Messrohres gebracht, das mittelst Glasstöpsel und Quecksilber geschlossen wird. Der untere Theil des Messrohres steht mit einem Barometer oder Manometer oder endlich mit einem graduirten Rohre, das eine bestimmte Menge Wasserstoff enthält, in Verbindung.

Jawein.

Ein Apparat zur continuirlichen Extraktion von Wyndham, R. Dunstan und F. W. Short (*The Pharmac. J.* 1883, 663—665). Die Verfasser beschreiben eine Modifikation des Extraktionsapparates von Tollens (*Fres. Zeitschr.* 17, 320) darin bestehend, dass die innere Röhre unten ausgezogen und mit einem Baumwollenpfropf verschlossen ist und in ihrer Stellung dadurch festgehalten wird, dass man die äussere unten mittelst einer Zange etwas breitdrückt und verengert.

Schertel.

Ueber die Grenze der Verdrängbarkeit der Metalle von N. Beketow (*Protok. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, 56). Zur experimentellen Entscheidung der Frage, ob beim Verdrängen des Metalles durch ein anderes eine Grenze eintritt, wenn eine bestimmte Menge des Salzes des verdrängenden Metalles schon entstanden ist, liess Verfasser metallisches Zink auf Lösungen eines Gemisches von 10, 50 und 100 Theilen schwefelsauren Zinkes mit 1 Theil schwefelsaurem Cadmium einwirken, wodurch er zugleich die Schwierigkeit, sehr geringe Cadmium-Mengen vom Zink trennen zu müssen, ganz umging. In allen Fällen umhüllten sich die in die Lösung geworfenen Zinkstückchen sofort mit einem metallischen Niederschlage, was besonders deutlich unter dem Mikroskope bei schwacher Vergrösserung beobachtet werden konnte. Dasselbe Resultat gaben auch Kupferlösungen, die mit einem grossen Ueberschuss des Zinksalzes verdünnt worden waren. Wurde eine solche Lösung selbst nur einige Minuten lang mit einem Stückchen Zink geschüttelt, so konnte in derselben schon keine Spur von Kupfer mehr entdeckt werden. Mit den Metallen der Eisengruppe ging die Reaktion nicht so deutlich vor sich. Wenn aus diesen vorläufigen Versuchen auch nicht geschlossen werden kann, dass bei der Ersetzung von Metallen eine Grenze eintritt, so weisen dieselben jedenfalls darauf hin, dass auf nassem Wege und bei gewöhnlicher Temperatur die Ersetzung hauptsächlich dem Gesetz der Maximalarbeit unterworfen ist.

Jawein.

Ueber das Atomgewicht des Lanthans von P. T. Clève (*Bull. soc. chim.* 39, 151—155). Um die Frage zu entscheiden, ob (dem Atomgewicht nach) zwischen dem Lanthan und dem Didym ein neues Element liege (vgl. Brauner, *diese Berichte* XV, 2231 und Clève, *ibid.* 1750), hat Verfasser grössere Mengen einer Mischung beider Metalle mit verdünntem Ammoniak fraktionirt gefällt. Die letzte, siebente Fraktion war fast reines Lanthan, gab eine farblose Lösung,

welche indess im Spectroskop die Didymlinien zeigte, und wurde in das Sulfat verwandelt. Durch fraktionirte Krystallation liessen sich aus letzterem völlig didymfreie Anschüsse erhalten; da dieselben bei weiterer fraktionirter Krystallisation übereinstimmenden Gehalt an Lanthanoxyd (57.00—57.458) zeigten, so ist Lanthanoxyd keine Mischung, sondern einheitlich, und das Atomgewicht des Lanthans ist = 138.22. — Auch in der sechsten Fraktion, welche mehr Didym neben dem Lanthan enthielt, konnte kein zwischen beiden Metallen liegendes neues Element durch weitere Fraktionirung erkannt werden.

Gabriel.

Spectraluntersuchungen über das Skandium, Ytterbium, Erbium und Thulium von Th. Thalen (*Journ. de Phys.* 1883, p. 35). Die Emmissionsspectren des Skandiums, Ytterbiums und Erbiums wurden mittelst eines Ruhmkorffs, dessen Funken durch Einschaltung von 2 Leydener Flaschen verstärkt war, indem die Elektroden mit einer Lösung der Chlorüre der Metalle getränkt waren, erhalten. Das bemerkenswertheste dieser Spectren ist das des Skandiums. Es zeigt eine grosse Anzahl Linien mittlerer Intensität im Orange und Indigo, während im gelben, grünen und blauen Theil eine Anzahl sehr feiner, aber glänzender Linien vorhanden sind, die mehrere besondere Gruppen bilden. In einer Reihe von Tabellen sind die Wellenlängen und die Intensität verschiedener Linien der drei Metalle angegeben. Für das Thulium hat Thalen das Absorptions- und Emmissionsspectrum studirt. Das Absorptionsspectrum wurde untersucht mit 2 Lösungen der Nitate, deren eine reich an Erbium, die andere fast farblos und reich an Thulium war. Zwei Absorptionsbänder zeichnen sich in dem Spectrum des Thuliums durch ihre Breite und Intensität aus, während sie ganz schwach in dem des Erbiums sind. Das dunklere findet sich zwischen den Fraunhofer'schen Linien B und C (die Mitte etwa bei $\lambda = 6840$), die andere im Blau ($\lambda = 4650$). Im Emmissionsspectrum, für welches wieder die Lösungen der Nitate angewendet wurden, finden sich ebenfalls zwei Bänder, von welchen das eine breite und sehr glänzende mit dem dunkelsten der Absorptionsbänder übereinstimmt. Das andere liegt im Blau ($\lambda = 4760$) und fehlt im Absorptionsspectrum. Andererseits sieht man keine Spur von dem glänzenden Spectrum, was dem oben erwähnten dunklen ($\lambda = 4550$) entspräche, während dasselbe in dem Erbiumspectrum hell auftritt. Es ist demnach zweifelhaft, dass das Absorptionsband $\lambda = 4650$ dem Thulium wirklich angehört. In einer Tabelle sind die Wellenlängen der wichtigsten Linien des Emmissionsspectrums des Thuliums (welche sich bei Anwendung des Chlorürs ergaben) zusammengestellt. (Siehe auch *diese Berichte* XV, 1280. Ueber das Spectrum des Terbiums von H. E. Roscoe und A. Schuster.)

Will.

Ueber die specifischen Gewichte der Lösungen von Ammoniak und kohlensurem Ammoniak von G. Lunge (*Chem. Ind.* 1883, pag. 2). Mit Rücksicht auf die Abweichungen in den Tabellen über die specifischen Gewichte von Ammoniak hat Hr. Lunge durch Hrn. Smith genaue Versuche über diesen Gegenstand anstellen lassen.

In der folgenden kleinen Tabelle sind die für Ammoniaklösung erhaltene Resultate dieser Versuche neben den von anderen Forschern mitgetheilten Zahlen angeführt:

Specifisches Gewicht bei 14°C.	Procente NH ₃ Smith	Procente NH ₃ Carius	Procente NH ₃ Wachsmuth	Procente NH ₃ Otto	Procente NH ₃ Ure	Procente NH ₃ Dalton	Procente NH ₃ Davy
0.8933	31.0	31.8	29.9	—	27.8	24.0	27.6
0.9116	23.8	24.6	23.8	—	23.1	19.5	23.6
0.9246	20.4	20.2	19.7	—	19.4	16.4	19.8
0.9400	15.6	15.4	15.0	—	14.7	12.9	15.5
0.9536	11.7	11.7	11.3	11.5	11.3	10.2	11.8
0.9780	5.1	5.2	4.9	5.2	5.0	4.5	—

Die Tabellen von Hrn. Ure, Dalton und Davy sind hienach unrichtig. — Hr. Lunge empfiehlt die alleinige Anwendung der Tabelle von Hrn. Carius, welche der Wahrheit am nächsten komme. — Ueber die specifischen Gewichte und den Procentgehalt der Lösungen von kohlensurem Ammoniak war noch keine Angabe vorhanden. Die folgenden Zahlen sind nach den Versuchen von Hrn. Smith zusammengestellt. Der Faktor in der vierten Spalte ist aus dem Expansions-Coëfficienten berechnet und zeigt, um wie viel man für 1° C. das specifische Gewicht vergrößern oder verkleinern muss. Das angewendete Salz zeigte einen Gehalt von 31.3 pCt. NH₃ 56.6 pCt. CO₂ und 12 pCt. H₂O. Es kommt also der Zusammensetzung (H. NH₄ CO₃ + NH₄ CO₂ NH₂) sehr nahe.

Grade Twadle	Specificsches Gewicht bei 12° C.	Procente kohlensauren Ammons	Veränderungen des specificschen Gewichts für + 1° C.	Grade Twadle	Specificsches Gewicht bei 15° C.	Procente kohlensauren Ammons	Veränderungen des specificschen Gewichts für + 1° C.
1	1.005	1.66	0.0002	16	1.080	23.78	0.0006
2	1.010	3.18	0.0002	17	1.085	25.31	0.0006
3	1.015	4.66	0.0003	18	1.090	26.82	0.0007
4	1.020	6.04	-0.0003	19	1.095	28.33	0.0007
5	1.025	7.49	0.0003	20	1.100	29.93	0.0007
6	1.030	8.93	0.0004	21	1.105	31.77	0.0007
7	1.035	10.35	0.0004	22	1.110	33.45	0.0007
8	1.040	11.86	0.0004	23	1.115	35.08	0.0007
9	1.045	13.36	0.0005	24	1.120	36.88	0.0007
10	1.050	14.83	0.0005	25	1.125	38.71	0.0007
11	1.055	16.16	0.0005	26	1.130	40.34	0.0007
12	1.060	17.70	0.0005	27	1.135	42.20	0.0007
13	1.065	19.18	0.0005	28	1.140	44.29	0.0007
14	1.070	20.70	0.0005	—	1.144	44.90	0.0007
15	1.075	22.25	0.0006				

Ueber zusammengesetzte anorganische Säuren von Wolcott Gibbs (*Americ. Chem. J.* 4, 377—380. — Siehe *diese Berichte* XV, 352). Fortgesetzte Untersuchungen haben gezeigt, dass Antimon und Vanadin, wahrscheinlich auch Niobium und Tantal, die Stelle des Phosphors und Arsens in den Verbindungen mit Molybdänsäure oder Wolframsäure einnehmen können. Statt der Oxyde R_2O_5 vermögen auch die Oxyde vom Typus R_2O_3 zusammengesetzte Säuren zu bilden, (z. B. $24 MoO_3 \cdot 2P_2O_3 \cdot 5(NH_4)_2O_2 + 20aq$), welche durch Oxydation in Verbindungen der höheren Oxyde R_2O_5 übergehen. Selbst von der unterphosphorigen Säure ist eine Verbindung $24 MoO_3 \cdot 6PO_2 \cdot 6(NH_4)_2O + 7aq$ dargestellt worden. Besonders schön krystallisiren die vanadomolybdänsauren Salze. Verbindungen mit zwei verschiedenen Oxyden vom Typus R_2O_5 sind sehr zahlreich, ebenso solche, welche R_2O_5 nebst R_2O_3 in Verbindung mit Molybdänsäure oder Wolframsäure enthalten. Einer ganz anderen Reihe angehörig sind die vom Verfasser dargestellten Phosphovanadate, Arsenio- und Antimoniovanadate, die oftmals sehr schön krystallisiren. Verfasser fordert die Chemiker auf, sich an der Untersuchung dieses weiten Gebietes zu betheiligen.

Schertel.

Arsenfreie Salzsäure von R. Bensemann (*Repert. anal. Chem.* III. 34, 1883). Der Verfasser reinigt die im Handel vorkommende, meist arsenhaltige Salzsäure durch eine Verdünnung auf 1.12 sp. G. und Destillation mit etwas chlorsaurem Kali.

WILL.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Lösungen von Natriumcarbonat von Wyndham R. Dunstan und F. Ransom (*The Pharm. J.* 1880, 668). Zuerst verursacht Chlor die Bildung von Natriumhypochlorit, Chlornatrium und Natriumbicarbonat; weitere Mengen Chlors greifen zunächst nicht das Bicarbonat an, sondern zersetzen das Hypochlorit nach der Gleichung $NaClO + Cl_2 + H_2O = 2HClO + NaCl$. Erst nach diesem Vorgange beginnt bei weiterem Durchleiten von Chlorgas die Entwicklung von Kohlensäure, indem nun auch das doppelt kohlensaure Salz angegriffen wird unter Bildung von Chlornatrium und unterchloriger Säure.

Schertel.

Ueber einige Verbindungen des Mangansulfits mit Alkalisulfiten von A. Gorgeu (*Compt. rend.* 96, 376). Durch Auflösen von schwefligsaurem Mangan in mit schwefliger Säure gesättigter Alkalisulfitlösung und Verdunstenlassen der Lösung hat Verfasser die folgenden Doppelsalze dargestellt: 1) $K_2SO_3 + MnSO_3$, hexagonale Tafeln, die mit kaltem Wasser ohne Zersetzung zu erleiden sich waschen lassen; 2) $K_2SO_3 + 2MnSO_3$, krystallisirt aus der Mutterlauge des vorhergehenden Salzes in sechsseitigen Prismen; 3) $(NH_4)_2SO_3 + MnSO_3$ bildet sechsseitige, glänzende Tafeln, die erst oberhalb 180° sich zersetzen; 4) $Na_2SO_3 + MnSO_3 + H_2O$ scheidet sich beim Eintragen

einer 20 procentigen Manganchlorürlösung in eine auf 80° erhitze, concentrirte Natriumsulfidlösung, welche etwas Bisulfid enthält, bis der entstehende Niederschlag nur schwer sich löst, und längeres Heisshalten der Flüssigkeit in monosymmetrischen Prismen aus, die heiss filtrirt und getrocknet werden müssen, weil sie durch kaltes Wasser leicht zu Mangansulfid zersetzt werden. Bei Anwendung einer etwas verdünnteren Natriumsulfidlösung entsteht das durch kaltes Wasser wenig zersetzbare Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 4\text{MnSO}_3$. Pinner.

Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloidsalze des Baryums sowie Notizen über Baryhydrat und die Haloidsalze des Baryums von Ernst Beckmann (*Journ. pr. Chem.* [2] 26, 385—422 und 474—503; 27, 127—152). Die hauptsächlichsten Thatsachen aus dieser eingehenden Untersuchung finden sich bereits in einer vorläufigen Mittheilung (*diese Berichte* XIV, 2151—2158) niedergelegt und kann daher im Folgenden nur eine Ergänzung gegeben werden. Den Angaben Vauquelins (*Ann. de Chim.* 29, 270) entgegen bildet sich bei Einwirkung von Barytwasser auf frischbereitetes Thonerdehydrat zunächst nur lösliches Baryumaluminat, annähernd $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO} \cdot \text{aq}$, aus welchem nach längerem Kochen mit überschüssiger Thonerde etwas unlösliches, barytärmeres Aluminat sich ausscheidet. Im Widerspruche mit demselben Autor wurde festgestellt, dass aus Chloraluminiumlösung durch Barytwasser immer fast reines Thonerdehydrat gefällt werde; jedes Molekül überschüssiger Baryt löst etwa 1 Molekül Aluminiumoxyd. Dieselbe lösliche Verbindung entsteht, wenn Aluminiumfolie mit Barytwasser in der Kälte behandelt wird; bei Siedehitze erhält man eine barytreichere Lösung und einen schwer löslichen Thonerdebaryt. Mit gleichem Resultate wird kaltes, beziehentlich heisses Wasser auf Aluminiumbaryum ein. — Die vom Verfasser als Thonerdedibaryt, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, beschriebene, in messbaren asymmetrischen Krystallen erhaltene Verbindung wird von kaltem Wasser kaum gelöst, aber von 20—30 Theilen heissem; diese Lösung giebt erst Krystalle, wenn sie soweit eingekocht ist, dass 1 Theil Salz in 7 Theilen Wasser gelöst ist, und die Krystallbildung hört zugleich mit dem Erhitzen auf. Dieser letztere Umstand, sowie die Widerstandsfähigkeit des Thonerdedibarytes gegen die lösende Wirkung des Wassers lassen vermuthen, dass er in Lösung nicht präexistire, sondern unter Wasserabspaltung aus einer löslicheren Verbindung entstehe. Ganz entsprechend verhält sich Thonerdebaryt-Trichlorbaryum, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Zahlreiche Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen, welche der Verfasser in Tabellen zusammengestellt hat, zeigen, dass die drei verschiedenen Verbindungen des Aluminiumoxydes mit Baryt sich nicht von einem Thonerdehydrat, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, durch Austausch von je

2 H gegen Ba ableiten lassen, da die Menge des fester gebundenen Wassers vom Thonerde-monobaryt bis zum Thonerde-tribaryt sich steigert. — Das aus heißen Barytlösungen krystallisirte Barythydrat hat nach mehrfachen Versuchen des Verfassers die Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Ba}(\text{OH}_2) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, wovon 7 Moleküle bei Zimmertemperatur, das achte bei 75° entweicht. Das letzte Molekül entweicht erst bei andauerndem Glühen im Wasserstoffstrome. Trockene Kohlensäure wirkt noch nicht auf getrocknetes Barythydrat, sondern erst nahe beim Glühen. Die Verwandlung des Barytes in Baryumsuperoxyd erfolgt am raschesten bei Kirschrothgluth, und gelingt auch mit völlig wasserfreiem Baryt und trockener Luft.

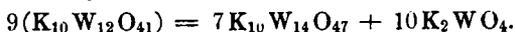
Chlorbaryum giebt bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure mehr als ein Molekül Wasser ab, der Rest entweicht im trockenen Luftstrome bei 75° ; Brombaryum giebt bei 75° nur ein Molekül Wasser ab; das zweite Molekül selbst bei 120° nur sehr langsam. Jodbaryum, $\text{BaJ}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, hält in trockener Atmosphäre sein letztes Molekül Wasser noch bei 125° zurück und giebt es erst über 150° frei. Die Lösung des reinen Salzes reagirt neutral. Schertel.

Beiträge zur Kenntniss der Wolframverbindungen von G. von Knorre (*Journ. pr. Chem.* [2] 27, 49—98). Diese Untersuchung schliesst sich an die Arbeit von Philipp (*diese Berichte* XV, 499 ff.). — A. Wolframbronzen. Die Versuche zur Darstellung verschiedener Kaliumbronzen ergaben stets nur die eine schon von Laurent dargestellte Verbindung, für welche der Verfasser die Formel $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ an Stelle der bisher geltenden $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_9$ setzt. Man erhält dieselbe besonders schön durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches $\text{K}_2\text{O} + 2\text{WO}_3$. Hierbei constatirt der Verfasser, die entgegenstehende Angabe Zettnows (*Pogg. Ann.* 180, 42) berichtend, dass die Bronze sich am negativen Pole abscheidet.

Kaliumnatriumwolframbronzen. Durch Zusammenschmelzen von 1 Molekül $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 11\text{aq}$ mit 1 Molekül $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 18\text{aq}$ und Reduktion des Gemisches bei dunkler Rothgluth im langsamem Wasserstoffstrome wurde eine prachtvoll dunkel purpurrothe Bronze erhalten in den Formen der Kaliumbronze. Aus der Analyse ergab sich die Formel $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$; das spezifische Gewicht war 7.117. Aus demselben Gemische wurde durch gleiche Behandlung auch eine etwas dunkler rothe Verbindung $3\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ erhalten. Bei höherer Temperatur und im raschen Gasstrome resultirte eine schön goldgelbe, aber nicht homogene Bronze. — Saure Lithiumwolframate geben sowohl bei Reduktion mit Wasserstoff als auch bei der Elektrolyse keine Bronzen. Doch wurde durch Einwirkung von Zinn auf das geschmolzene Gemisch $5\text{Li}_2\text{O} + 12\text{WO}_3$ eine schwarzblauer etwas natriumhaltiger Körper

($\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$?) erhalten, der vielleicht mit Scheibler's Bronze (*Journ. pr. Chem.* 83, 321) identisch ist.

B. Wolframsaure Salze. Verfasser suchte zu entscheiden, ob dem sauren, wolframsauren Natron, »Maignac's Paratungstate«, das Sauerstoffverhältniss von Basis zu Säure 1 : 7 ($3\text{Na}_2\text{O} : 7\text{WO}_3$, Scheibler) oder 1 : 7.2 ($5\text{Na}_2\text{O} : 12\text{WO}_3$, Maignac) zukomme, indem er die beim Schmelzen und Extrahiren mit Wasser entstehenden Zersetzungsprodukte quantitativ bestimmte. Es gelang aber nur, die Gleichung $3(5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3) = 7\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 8\text{Na}_2\text{WO}_4$ wahrscheinlich zu machen, da das wasserfreie Metawolframat in Wasser theilweise löslich wurde. Als das Salz $5\text{NaO} \cdot 12\text{WO}_3 + 28\text{aq}$ in geschlossenen Röhren auf 150° erhitzt worden war, konnte man in der Lösung das normale Salz und das Metawolframat nachweisen. — $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ wurde durch Schmelzen des Gemenges $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{WO}_3$ und oft wiederholtes Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser erhalten. Mit Wasser einige Stunden auf 130 — 150° erhitzt löst es sich auf; die Lösung enthält Wolframsäure und Metawolframsäure. — $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ wird durch Schmelzen des Mischung $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{WO}_3$ und Auskochen der Schmelze mit heissem Wasser in glänzenden Blättchen erhalten. — Durch Schmelzen von wolframsaurem Natron in bedeckter Platinschale bei heller Rothgluth im oxydirenden Theile der Flamme gewinnt man nach dem Auskochen glänzende Schüppchen des Salzes $\text{Na}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$. — Die von Lefort beschriebenen Biwolframate konnten vom Verfasser nicht erhalten werden. — Das Kaliumparawolframat, für welches der Verfasser nochmals die Formel $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ gegen die durch Lefort vertheidigte Formel von Riche $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ bestätigte, zersetzt sich beim Schmelzen nach folgender Gleichung:



Durch Elektrolyse von $\text{K}_2\text{O} + 3\text{WO}_3$ erhält man an der Kathode dunkelblaue, rothschimmernde Prismen, die nach mehrmaliger Behandlung mit kohlensaurem Kali ein homogenes, glänzendes Produkt $\text{K}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$ darstellen, welches seine Farbe geringer Reduktion verdankt. Anscheinend dasselbe Produkt entsteht durch Elektrolyse von $2\text{K}_2\text{O} + 7\text{WO}_3$ und durch Zusammenschmelzen von $2\text{K}_2\text{O} + 7\text{WO}_3$ mit $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ unter Luftabschluss. — Lithiumsalze. Durch Schmelzen von 5 Molekülen Li_2CO_3 mit 12 Molekülen WO_3 erhält man nach der Extraktion glänzende nadelförmige Prismen von $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. Schertel.

Ueber das Vorkommen von Yttrium im Sphen des bialleser Syenits von A. Cossa (*Atti della acad. dei lincei* VII, 34). Im Sphen des bialleser Syenits fand Verfasser Yttrium und Cerium in einer Menge bis 2.30 pCt. Döbner.

Ueber Bleiammoniumchloride und Bleioxychloride von G. André (*Compt. rend.* 96, 435). Beim Auflösen von Bleichlorid in kalt gesättigter und zum Kochen erhitzter Salmiaklösung scheidet sich während des Erkaltes ein Krystallpulver ab $\text{PbCl}_2 \cdot 9\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welches schon durch geringe Mengen Wasser zersetzt wird. Nimmt man eine heiss gesättigte Salmiaklösung, so erhält man bei gleicher Behandlung mit Bleichlorid entweder das Doppelsalz $2\text{PbCl}_2 \cdot 11\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in sehr glänzenden Blättchen, oder das Salz $\text{PbCl}_2 \cdot 9\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Beim Auflösen von Bleioxyd in heisser Salmiaklösung entsteht das Salz $\text{PbCl}_2 \cdot 18\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, durch längeres Kochen das Salz $\text{PbCl}_2 \cdot 10\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Giesst man eine Lösung von Bleioxyd in Salmiak in vieles Wasser, so entsteht Bleioxychlorid $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ als weisser Niederschlag.

Pinner.

Ferrocitrat und seine Doppelsalze von R. Rother (*Pharmac. Journ.* 1883, 629—630). Verfasser giebt Vorschriften zur Darstellung von Ferrocitrat, basischem Ferrodinatriumcitrat und einer Doppelverbindung des letzteren mit Kaliumphosphat. Nur pharmaceutische Zwecke verfolgend, scheint er die Isolirung und Reindarstellung sowie die Analyse der bezeichneten Verbindungen unterlassen zu haben und giebt daher für die aufgestellten Formeln keine Begründung. Das durch Auflösung von Eisenfeile in wässriger Citronensäure dargestellte oxydfreie Ferrocitrat beschreibt er als ein schmutzig weisses in Wasser wenig lösliches Salz.

Schertel.

Ueber die Reduktion des oxydirten Eisens mit Kohlenoxyd von R. Ackermann (*Berg- und Hüttenm. Zeitg.* 1883, 16—17). Eine auf Veranlassung des Verfassers durch Särnström ausgeführte Versuchsreihe hat ergeben, dass reines Eisenoxyd bei 450°C . zu Magnetit reducirt werden kann durch ein Gasgemenge von 1 Volum CO und 20 Volum CO_2 ; bei $300\text{—}350^\circ$ übt aber eine Mischung von 1 Volum CO mit 2.1 Volum CO_2 noch keine tiefer greifende Reduktion. Bei 900° verliert das Oxyd auch in einer Atmosphäre reiner Kohlensäure Sauerstoff. Magnetit kann bei 850° durch ein Gemenge von 1 Volum CO und 3 Volum CO_2 zu Oxydul reducirt werden; soll dieses bei $300\text{—}350^\circ$ geschehen, so darf das Kohlenoxyd nur mit dem doppelten Volumen Kohlensäure verdünnt sein. Zur Reduktion des Oxyduls ist $\frac{1}{2}$ Volum CO_2 auf 1 Volum CO der zulässige Maximalgehalt; doch ist vollständige Reduktion des Oxyduls mit solchen Gasgemengen niemals erreicht worden. Für Magnetit besteht also Gleichgewicht bei allen Mischungen, welche auf 1 Volumen CO 3—20 Volumina CO_2 enthalten; für das Oxydul konnte das Verhältniss, bei welchem die oxydirende und reducirende Wirkung der Kohlenoxyd- und Kohlensäuremischung einander aufheben nicht mit Bestimmtheit umgränzt werden. Kein Anzeichen wies auf eine zwischen Eisenoxyd und

Magnetit oder zwischen diesem und Eisenoxydul bestehende intermediäre Oxydationsstufe, noch auf die Existenz eines Suboxydes.

Schertel.

Ueber die Reinigung von Stahl, Schmiede- und Roheisen durch feuchtes Wasserstoffgas von M. Thidlier (*Berg- u. Hüttenmänn. Ztg.* 1883, 47). Verfasser hat das von Laurent Cely patentirte Verfahren, Schwefel, Phosphor, Silicium, Arsen, Stickstoff, Kohlenstoff u. s. w. mittelst feuchten Wasserstoff dem Eisen zu entziehen einer Prüfung unterworfen. Wurde ein unreines Roheisen in einer Porzellanröhre zur Rothgluth gebracht und einem Strome feuchten Wasserstoffgases ausgesetzt, so scheiden sich in der vorgelegten Kupfersulfatlösung Schwefelkupfer, Phosphorkupfer, Kieselsäure u. s. w. ab. Trockener Wasserstoff greift nur den Kohlenstoff an. Dieser wird zum Theil als Kohlenwasserstoff entführt, theils in gleichmässiger Weise durch die Masse des Eisens hindurch vertheilt, so dass z. B. hämmerbares Gusseisen oder grober Stahl in feinen Werkzeugstahl umgewandelt werden konnten. Verfasser, welcher auch Versuche in grösserem Maassstabe ausgeführt hat, giebt noch keine Analysen der erhaltenen Produkte.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Ursachen des grossen Effektes bei den Reaktionen mit geringen Mengen von Chlor- und Bromaluminium von G. Gustavson (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 51). Wenn eine Verbindung von Aluminiumbromid mit einem Kohlenwasserstoffe mit einem anderen freien Kohlenwasserstoffe vermischt wird, so entzieht letzterer der ursprünglichen Verbindung einen Theil des Aluminiumbromids und man erhält an Stelle von zwei Verbindungen vier. Durch eine auf diese Weise stattfindende Vertheilung findet nun die ganze Reihe der Reaktionen, welche in Gegenwart von höchst geringen Mengen von Bromaluminium vor sich gehen, eine Erklärung. Um z. B. im Benzol den Wasserstoff durch Radikale zu ersetzen ist es nöthig, dass ein jedes Molekül desselben mit dem Chlor- oder Bromaluminium in Verbindung gewesen sei. Während eines jeden Reaktionsmomentes wird man also unter den reagirenden Verbindungen eine solche des Benzols mit Chlor- oder Bromaluminium antreffen müssen. Der grosse Effekt dieser Reaktionen lässt sich übrigens auch noch auf eine andere Weise erklären. Man kann nämlich annehmen, dass einige der aus

dem Benzol entstehenden Kohlenwasserstoffe sich in anderen Verhältnissen mit dem Chloraluminium verbinden, als das Benzol, oder selbst gar nicht verbinden: das freiwerdende Chloraluminium wird sich dann immer wieder mit neuen Mengen des Benzols vereinigen, und zwar so lange, bis zuletzt alles vorhandene Benzol an der Reaktion theilgenommen haben wird. Für die erstere Erklärung, der ein allgemeinerer Charakter zukommt, da sie eine grössere Anzahl von Thatsachen umfassen kann, sprechen folgende Versuche: I. Es wurden 77 g $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ mit 100 g reinen Toluols während einiger Minuten bei Zimmertemperatur zusammengeschüttelt und dann die obere Schicht abgehoben, aus welcher durch viermaliges Fraktioniren 14 g Benzol abgeschieden werden konnten. Diese Benzolmenge war also durch einen Theil des Toluols verdrängt worden, das sich selbst mit dem Aluminiumbromid zu $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$ vereinigt hatte. Dass das erhaltene Benzol nicht aus der Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ stammen konnte, die in Toluol etwas löslich ist, wurde durch eine Bestimmung des Aluminiums in der oberen Schicht dargethan. Es wurden nämlich in derselben nur 0.428 g Thonerde gefunden, der 1.94 g Benzol entsprechen. Ein Theil dieser Thonerde muss aber noch auf Rechnung der Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ gesetzt werden, die gleichfalls in Toluol löslich ist. II. Ebenso wurden 22 g $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ mit 15 g Cymol geschüttelt. Aus der oberen Schicht wurden darauf 4 g Benzol ausfraktionirt und in derselben nur 0.048 g Al_2O_3 , entsprechend 0.2 g Benzol, gefunden. Dasselbe bewies eine in der unteren Schicht ausgeführte Brombestimmung, die 50.69 pCt. Brom ergab, während der Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ 47.87 und der $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot 3\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ 51.22 pCt. Brom entsprechen

Jawein.

Das Verhalten des Stickstoffs der Kohle bei der trockenen Destillation und die Menge des Stickstoffs in Kohle und Coke von W. Foster (*Chem. Soc.* 1883, I, 105—110). Von den in der untersuchten Durhamkohle enthaltenen 1.73 pCt. Stickstoff wurden

als Ammoniak entwickelt . . .	14.50 pCt.
» Cyan » . . .	1.56 »
» freier Stickstoff entwickelt . . .	35.26 »
Im Coke blieben zurück . . .	48.68 »

Am reichsten an Ammoniak ist das Gas gegen Mitte, am ärmsten gegen Ende der Operation. In dem für freien Stickstoff angegebenen Werth ist die geringe Menge von Stickstoffverbindungen einbegriffen, welche im Theer enthalten sind.

Schotten.

Ueber einige bei der Bromfabrikation erhaltene gebromte Kohlenwasserstoffe von S. Dyson (*Chem. Soc.* 1883, I, 36). Die Bromide bestanden zum grössten Theil aus Bromoform; in geringerer Menge waren Tetrabromkohlenstoff und Chlorobromoform, CHBr_2Cl , vorhanden (vergl. diese Berichte XIV, 674).

Schotten.

Beitrag zum Studium der Aetherbildung durch Wechselersetzung von G. Bertoni (*Gazz. chim.* XII, 435). Bei der Wechselwirkung von Amylnitrit und Methylalkohol in einem für das getrennte Sammeln der Reaktionsprodukte geeigneten Apparat wurden aus 89 g Amylnitrit und 24,3 g Methylalkohol (den molekularen Mengen) 66 g Amylalkohol und 44 g Methylnitrit erhalten (Theorie: 67 resp. 45,3 g). — 88 g Amylnitrit und 34,6 g Aethylalkohol ergaben nach der Umsetzung 73 g Amylalkohol, 48 g Aethylnitrit (Theorie: 66 resp. 56 g).

Dübner.

Ueber die Vereinigung freien Wasserstoffs mit Aethylen von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 39, 145). Während in früheren Versuchen (*Ann. chim. phys.* [4], 9, 431) bei 550° nur 51 pCt. der beiden Gase zusammentraten, vereinten sich bei niedrigerer Temperatur und 3stündiger Operationsdauer bis zu 70 pCt., und zwar glatt, fast ohne Nebenreaktionen.

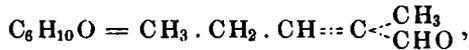
Gabriel.

Notiz über ein Monobromhydrin des Glycerins von V. H. Veley (*Chem. News* 47, 39). Trockenem Glycerin wurde mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt, dann mit concentrirter Kalilauge gewaschen und unter vermindertem Druck destillirt. Durch wiederholte Rektifikation erhielt man das Monobromhydrin als ein neutrales, bei 160° unter einem Druck von 66 mm siedendes, schwach aromatisch riechendes Oel, welches nicht in Wasser, leicht in Aether löslich ist, bei — 15 noch nicht fest wird, bei 4° die Dichte 1,717 zeigt und vor völliger Reinigung, sowie nach mehrmonatlicher Aufbewahrung grün fluorescirt. Bei der Oxydation giebt es Bromessigsäure, während aus dem mit Natriumamalgam entstehenden Produkt nur Acrolein, aber nicht ein erwartetes Glycol isolirt werden konnte.

Gabriel.

Ueber Condensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate von Ad. Lieben und S. Zeisel. II. Abhandlung. Methyläthylacrolein und seine Derivate (*Monatsh. f. Chem.* 4, 10—87). Durch Erhitzen von Propionaldehyd mit Natriumacetat haben die Verfasser das Condensationsprodukt $C_6H_{10}O$ (Methyläthylacrolein) dargestellt und dasselbe, wie früher den Crotonaldehyd, eingehend untersucht. Der Propionaldehyd wurde durch Eintropfenlassen der zur Oxydation zu Aldehyd berechneten Menge Chromsäuremischung (auf 100 g Propylalkohol eine Lösung von 82 g Kaliumbichromat, 109 g Schwefelsäure in so viel Wasser, dass die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ L betrug) in heissen Propylalkohol und Fraktioniren des mit Pottasche entwässerten Destillats gewonnen und 48 Stunden lang mit seinem gleichen Volum einer 46procentigen Lösung von Natriumacetat in geschlossenen Röhren auf 100° erhitzt. Als Hauptprodukt entsteht hierbei ein bei 135—140° siedendes Oel, welches wegen seiner leichten Oxydirbarkeit mit Wasser und Marmorstückchen geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und in

einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre fraktionirt werden muss. Dasselbe ist Methyläthylacrolein,



wie aus der weiteren Untersuchung hervorging, ist eine farblose, durchdringend riechende, in Wasser fast unlösliche, mit russender Flamme brennende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.8577 bei 20°, siedet bei 137.3° (corrigirt), färbt sich an der Luft allmählich gelb, nimmt dabei eine dicklichere Consistenz an und zeigt einen veränderten Geruch, vereinigt sich mit Natriumbisulfit zu einer durch Soda nicht zersetzbaren Verbindung, vereinigt sich mit Salzsäure zu einer sehr leicht zersetzlichen und bald sich schwärzenden Verbindung, ebenso mit 2 Atomen Brom zu einem schweren, in einer Kältemischung nicht erstarrenden Oel, welches in trockenem Zustande schnell Bromwasserstoffsäure entwickelt und mit Natriumbisulfit zu einer leicht krystallisirenden, aber schon nach wenigen Tagen sich zersetzenden Verbindung $C_6H_{10}Br_2O \cdot NaHSO_3 + 3H_2O$ sich vereinigt. Bei der Reduktion der Verbindung $C_6H_{10}O$, die am besten gelingt, wenn je 25 g Substanz mit 65 g feiner Eisenfeile und 320 g 60procentiger Essigsäure in einer verschlossenen Flasche unter zeitweisem Umschütteln 4 Wochen lang stehen gelassen wird, entstehen Capronaldehyd und ein Gemenge von Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ und einem Alkohol $C_6H_{12}O$. Man verdünnt nach beendigter Reduction den grauweissen, breiigen Flascheninhalt mit Wasser, destillirt, neutralisirt das Destillat mit Calciumcarbonat und destillirt abermals im Dampfstrom. Das nun sich abscheidende Oel liefert bei der Fraktionirung in der bis 144° siedenden Fraktion neben unveränderter Substanz Capronaldehyd. Man schüttelt das Oel mit Natriumbisulfit und scheidet aus der Lösung den Capronaldehyd mit Soda ab. Der Capronaldehyd siedete bei 116° (corrigirt, Bar. 737 mm), lieferte bei der Oxydation eine bei 194.1° (corrigirt, Bar. 749.4 mm) siedende Capronsäure, deren Aethyläther, $C_6H_{11}O_2C_2H_5$, bei 151.8° (corrigirt, Bar. 743.2 mm) kochte und das specifische Gewicht 0.8841 bei 0° besass und deren Calciumsalz mit $5H_2O$ krystallisirte. Es ist demnach die Capronsäure Methylpropyllessigsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CO_2H$.

Die zwischen 144—160° siedenden Antheile des Reduktionsprodukts, die Hauptmasse des Oels, wurden mit Natronlauge einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, um etwa vorhandene Aether zu verseifen, abdestillirt (das abgeschiedene Oel siedete jetzt von 144 bis 155°), und da sie aus einem durch Fraktionirung nicht zu trennenden Gemenge von einem gesättigten und einem ungesättigten Hexylalkohol bestanden, mit Brom versetzt und mit Wasser 12 Stunden gekocht, um den ungesättigten Alkohol in ein Glycerin überzuführen. Durch

Destillation wurde nun der Hexylalkohol, $C_6H_{14}O$, neben dem jedoch noch ein Aldehyd, anscheinend Methyläthylacrolein, und eine andere höher siedende Substanz übergangen, gewonnen. Der Hexylalkohol siedet bei 146.6° (corrigirt, Bar. 738 mm), besitzt das spezifische Gewicht 0.8375 bei 0° , liefert ein bei 162.2° (Bar. 746.3 mm) siedendes Acetat, $C_6H_{13}O \cdot C_2H_3O$, vom spezifischen Gewicht 0.8717 bei 25° , und ein bei $142-145^\circ$ siedendes Bromür, $C_6H_{13}Br$, giebt bei der Oxydation neben Methylpropylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$, welches unter Kohlensäureentwicklung entsteht und neben Hexylcapronat die oben erwähnte Capronsäure (Methylpropylelessigsäure), deren Calciumsalz jedoch mit 4 und mit $1H_2O$ krystallisirte.

Das aus dem Dibromid des ungesättigten Alkohols beim Kochen mit Wasser entstehende Glycerin, neben welchem in erheblicher Menge harzartige Produkte sich bilden, wurde auf umständlichem Wege gereinigt und ist eine dicke farblose Flüssigkeit, die bei 53 mm Druck unter einiger Zersetzung bei $170-176^\circ$ siedet und ein unter geringer Zersetzung bei 270° siedendes Triacetin, $C_6H_{11}O_3(C_2H_3O)_3$ liefert.

Bei der Oxydation des Methyläthylacroleins sowohl durch Chromsäuregemisch wie durch Sauerstoff entstehen neben Methylpropylketon an Säuren: Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Methyläthylacrylsäure, $C_6H_{10}O_2$, eine Dioxycapronsäure, $C_6H_{12}O_4$, und wahrscheinlich eine Säure $C_6H_{10}O_3$. Die Methyläthylacrylsäure krystallisirt in farblosen, grossen, monosymmetrischen Prismen ($a : b : c = 1.4087 : 1 : 0.3847$; $ac = 104^\circ 38'$; Formen 110, 011), schmilzt bei 24.4° , besitzt bei 25° das spezifische Gewicht 0.9812 und ist sehr wenig in Wasser, sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform löslich. Sie siedet bei 213° (corrigirt, Bar. 750 mm). Ihr Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$, bildet seidenglänzende Nadeln, ihr Silbersalz, $C_6H_9O_2Ag$, ist ein krystallinischer Niederschlag. Das Calciumsalz giebt mit Kupferacetat einen himmelblauen, mit Bleinitrat einen weissen, mit Zinkacetat einen weissen Niederschlag. Bei der Reduktion liefert die Säure Capronsäure (Methylpropylelessigsäure) und mit Brom vereinigt sie sich zu einer Dibromcapronsäure, $C_6H_{10}Br_2O_2$, welche farblose, bei 97.6° schmelzende, monosymmetrische Krystalle bildet ($a : b : c = 0.9565 : 1 : 1.5331$; $ac = 94^\circ 36'$; Flächen: 001, 110, 011) und beim Erhitzen mit Wasser zu Methyläthylacrylsäure, Methylpropylketon, Monobromallylen, C_3H_5Br , Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und Dioxycapronsäure zersetzt wird. Die oben bereits erwähnte Dioxycapronsäure, $C_6H_{12}O_4$, krystallisirt in vierseitigen, bei 151° schmelzenden Prismen. Ihr Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_4)_2Ca + 4H_2O$, bildet sehr hygroskopische Krystalle und giebt mit den Salzen der Schwermetalle keine Niederschläge.

Bereitung der Aether der Trichloressigsäure von A. Clermont (*Compt. rend.* 96, 437). Verfasser bereitet die Trichloressigäther in der Weise, dass er ein Gemisch äquivalenter Mengen von Trichloressigsäure und einem Alkohol mit 1 Molekül concentrirter Schwefelsäure versetzt und durch Wasserzusatz den Aether fällt. So wurde der Methyl-, der Isobutyl- und der Propyläther (Sdp. 187°) gewonnen.

Pinner.

Ueber β -Hexylacetessigester, β -Hexylmalonsäure und β -Hexylessigsäure von K. Lundahl (*Dissertation, Helsingfors*). Bei Einwirkung von β -Hexyljodid auf Natriumacetessigester bildet sich nur wenig Hexylacetessigester. Es muss hohe Temperatur angewandt werden und dabei entstehen reichliche Nebenprodukte. Der Ester siedet bei 247—249°. Bei dessen Spaltung mit Kalihydrat entsteht vorzugsweise Heptylmethylketon (Sdp. 177°), nur wenig Hexylessigsäure. Leichter reagirt β -Hexyljodid auf Natriummalonsäureester. Der Hexylmalonsäureester (Sdp. 251°) giebt beim Verseifen die bei 84—86° schmelzende Hexylmalonsäure, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallwarzen bildet. Bei 180° spaltet sie Kohlensäure ab und geht in Hexylessigsäure über. Diese bildet ein dickflüssiges, in Wasser fast unlösliches Oel, das bei 222—234° ohne Zersetzung siedet. Der Aethylester dieser Säure siedet bei 196°. Die Salze der Hexylessigsäure, sowie die der Hexylmalonsäure bieten nichts charakteristisches.

Hjelt.

Ueber einige Schwefelsubstitutionsprodukte der Propionsäure von J. M. Lovin (*Dissertation, Lund*). Die Untersuchungen sind im Anschluss zu denen von Claesson über Thioglycolsäure gemacht. Bei Einwirkung von α -Chlorpropionsäure (1 Molekül) auf Kaliumsulfhydrat (2 Moleküle) in Wasserlösung entstehen die Kaliumsalze der Thiomilchsäure und Thiodilactylsäure. Durch Zusatz von Chlorbaryum fällt Baryumthiodilactat aus, während Thiomilchsäure in Lösung bleibt. Aus dieser kann die Thiomilchsäure durch Zusatz von Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether erhalten werden. Die Thiodilactylsäure ist, wie ein besonderer Versuch zeigte, secundär entstanden durch Einwirkung von Kaliumchlorpropionat auf Kaliumthiodilactat.

Aethylidenthiomilchsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{SH} \cdot \text{CH}_3$, bildet ein farbloses, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Oel. Im Vacuum ist sie ohne Zersetzung destillirbar. Mit Eisenchlorid giebt die freie Säure eine bald wieder verschwindende indigblaue Färbung. In alkalischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt wird die Lösung bei Luftzutritt intensiv purpurroth gefärbt. Ueberschuss vom Kupferoxydsalz erzeugt eine violette Färbung. Das Baryumsalz der Säure ist amorph. Quecksilberoxyd zu der warmen, wässrigen Lösung der

Säure zugesetzt giebt krystallisirte Quecksilberthiomilchsäure, $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{Hg}$. Durch Silbernitrat, Wismuthnitrat, Platinchlorid und Kupferoxydsalz entstehen aus der Thiomilchsäure Silberthiomilchsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{SAg}$, Wismuththiomilchsäure, $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S})_3\text{Bi}$, Plathiomilchsäure, $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{Pt}$, und Kupferthiomilchsäure. Sie bilden feste, amorphe, in Alkalien lösliche Körper. Der Aether der Thiomilchsäure, durch Erwärmen einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung der freien Säure in absoluten Alkohol erhalten, siedet bei $150-160^\circ$ unter partialer Zersetzung. Bei Oxydation der Thiomilchsäure wird die Dithiodilactylsäure, $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2$, gebildet. Am leichtesten wird sie durch Einwirkung von Jod auf eine erwärmte, wässrige Lösung der Thiomilchsäure erhalten. Auch bei Einwirkung von Sauerstoffträgern, wie z. B. Eisenoxydhydrat in Gegenwart von Luft, entsteht die Dithiodilactylsäure. Sie bildet körnige Krystallaggregate und schmilzt bei 142° . Böttinger's Schwefelmilchsäure und Schacht's Monosulfosäure hält Verfasser für unreine Dithiodilactylsäure. Das Kaliumsalz dieser Säure krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser. Die Thiodilactylsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$, ein Anhydrid der Thiomilchsäure, entsteht, wie oben erwähnt, neben dieser bei Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf α -Chlorpropionsäure. Sie krystallisirt in monoklinen Prismen, welche bei 125° schmelzen. In der Wärme giebt die Säure ein sehr schwer lösliches, krystallisirtes Baryumsalz; das in der Kälte entstandene ist leicht löslich und amorph. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brenztraubensäure bildet sich ein, schon von Böttinger beobachteter, krystallinischer Körper, welchen Verfasser als Trithiodilactylsäure, $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_3$, betrachtet, obgleich gut stimmende Analysenzahlen nicht erhalten wurden. — Die Aethylenthiomilchsäure hat Verfasser durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf β -Jodpropionsäure dargestellt. Die Säure bildet ein farbloses, leicht lösliches Oel. Sie ist leichter oxydirbar als die entsprechende Aethylidenverbindung. Es bildet sich hierbei Aethylendithiodilactylsäure. Auch die Aethylenthiomilchsäure bildet eine Quecksilber-, Kupfer- und Wismuthverbindung.

Hjelt.

Zur Kenntniss des Kyanmethins von E. v. Meyer (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 27, 152—156). Die Darstellung des Kyanmethins geschieht analog der des Kyanäthins durch Behandeln von 1 Theil Natrium mit 6 Theilen trockenem Cyanmethyl unter dem Druck einer circa 10 ccm hohen Quecksilbersäule. Das Kyanmethin, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$, löst sich schon in 0.64 Theilen Wasser von 18° (das Kyanäthin bedarf 1370 Theile zur Lösung) und in 5.25 Theilen Alkohol von 18° . Zwei Moleküle vereinigen sich mit einem Molekül Silbernitrat zu einer krystallisirten Verbindung, die Verbindungen mit Bleiacetat, Quecksilber- und Baryumchlorid sind amorph. Das Kyanmethin reagirt stark

alkalisch. Wird es, in Eisessig gelöst, mit salpetriger Säure behandelt, so scheidet sich beim Abkühlen das salpetersaure Salz der Oxybase, $C_6H_7N_2(OH)$, krystallinisch aus. Die freie Base (Schmp. 194°) ist im Wasser leicht löslich. Aus der Lösung des salpetersauren Salzes fällt Silbernitrat und Ammoniak die Silberverbindung $C_6H_7N_2OAg$. Brom wirkt in saurer Lösung nur substituierend auf Kyanmethin ein. Nachdem das zuerst entstandene Polybromid durch schweflige Säure zerlegt worden ist, krystallisirt beim Eindampfen bromwasserstoffsäures Bromkyanmethin, $C_6H_8BrN_3$. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 141° schmelzen (vergl. auch Baeyer, *diese Berichte* IV, 177). Durch salpetrige Säure wird sie in eine Bromoxybase umgewandelt.

Schotten.

Ueber Biuretdicyanamid von F. Rasinsky (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 27, 157—159). Wird 1 Theil Acetylharnstoff mit $2\frac{1}{2}$ Theilen kohlensaurem Guanidin auf $140-150^{\circ}$ erhitzt, so bildet sich unter Ammoniakentwicklung Biuretdicyanamid, $C_4N_7H_9O_2$. Es fällt beim Erkalten einer concentrirten, heissen, wässrigen Lösung amorph aus. Es löst sich in Säuren und fixen Alkalien, nicht in Ammoniak. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind unbeständig, das salpetersaure lässt sich umkrystallisiren. Silbernitrat und Kupfersulfat fallen aus der Lösung keine Niederschläge. Mit Kupfersulfat und Natronlauge giebt die Base nicht die Biuretreaktion.

Schotten.

Ueber die Fällung von Kalksaccharat von P. Degener durch *Dingler's polyt. Journ.* 247, 256 (aus *Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. i. Dtsch. Reich* 1882, 634). Dreibasisches Kalksaccharat (weniger basisches kommt kaum vor) fällt nur aus mit Kalk gesättigter Zuckerlösung; aus ungesättigten Lösungen fallen kalkreichere Saccharate, deren Zusammensetzung mit der zugesetzten Wassermenge schwankt. Grosse Mengen zugesetzter Chloride erschweren in allen Zuckerkalklösungen die Ausscheidung des Saccharats in der Reihenfolge: Calcium-, Strontium-, Natrium-, Baryum-, Kaliumchlorid; geringe Mengen dagegen befördern in fast oder ganz mit Kalk gesättigten Lösungen die Abscheidung eines normalen Saccharats.

Gabriel.

Ueber Cymol aus Campher und über eine zweite Sulfosäure des Paracymols von P. Spica (*Gazz. chim.* XII, 482). Das aus Campher mittelst Schwefelphosphor bereitete Cymol ist ein Gemisch von Paracymol mit wenig Metacymol. Aus letzterem entsteht beim Behandeln mit Schwefelsäurechlorhydrin eine Sulfosäure, deren Baryumsalz 1 Molekül Krystallwasser enthält und schwer löslich ist. Ferner entstehen neben dieser Sulfosäure beim Erwärmen des Cymols mit Schwefelsäurechlorhydrin noch zwei andere isomere, vom Paracymol

sich ableitende Sulfosäuren, deren Baryumsalze leichter löslich sind. (Vergl. das folgende Referat.) Döbner.

Ueber ein Metacymol und ein neues isomeres Thymol von P. Spica (*Gazz. chim.* XII, 543). Durch Behandeln des Cymols aus Campher mit Schwefelsäurechlorhydrin erhielt Verfasser (siehe oben) eine Sulfosäure, deren Baryum Salz schwer löslich ist und 1 Molekül Krystallwasser enthält. Das Natronsalz dieser Sulfosäure, aus dem Baryum Salz mittelst Natriumsulfat gewonnen, wird durch dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 190—200° zerlegt, indem ein Cymol $C_{10}H_{14}$ vom Siedepunkt 173.2—174° (corrigirt) und dem specifischen Gewicht von 0.8728 bei 0° sich abspaltet. Durch Oxydation diesen Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure entsteht Metatoluylsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \end{array} \right.$ (Schmp. 106—107°), welche letztere mittelst Chromsäuremischung in Isophtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, übergeführt wurde. Der Kohlenwasserstoff ist demnach ein Metamethylpropylbenzol oder ein Metamethylisopropylbenzol, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)$. Die genannte Sulfosäure bildet gut krystallisirende Salze, von welchen neben dem Baryum Salz $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$ das Bleisalz, Nickel Salz, Kupfersalz, Natrium- und Kaliumsalz vom Verfasser näher beschrieben sind. Die freie Sulfosäure, aus dem Bleisalz mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet einen zerfliesslichen Syrup, welcher im Vacuum zu Prismen krystallisirt. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 86—87°. Aus dem Natronsalz der Säure wird mittelst Phosphorchlorid das Chlorid der Sulfosäure als dickes Oel erhalten, welches beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak das Amid (durchscheinende Blättchen vom Schmelzpunkt 75—75.5°) liefert.

Aus dem Kaliumsalz der Sulfosäure entsteht beim Schmelzen mit dem doppelten Gewicht Kalihydrat das entsprechende Phenol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH$, isomer dem Thymol. Dasselbe stellt eine farblose, bei 227.5—229.5° (bei 758.00 mm Druck) siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.00122 (bei 0°) dar, wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Der Aethyläther dieses isomeren Thymols siedet bei 227.2—229.2° (753.2 mm Druck).

In welchen Beziehungen die beschriebene Sulfosäure zu der von Claus und Stüsser (*diese Berichte* XIII, 899) charakterisirten Sulfosäure des Metacymols und der von Kelbe und Ziegler (*diese Berichte* XIII, 1157, 1399) beschriebenen Sulfosäure des Metaisocymols steht, ist noch nicht bestimmt erwiesen. Döbner.

Ueber drei neue Phenole, das Isopropylmetakresol, Diisopropylmetakresol und Dipropylmetakresol von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XII, 505). Beim 8—10stündigen Erhitzen von Metakresol (10 g), Isopropylalkohol (7 g) und wasserfreiem Chlormag-

nesium (20—25 g) auf 180—200° wird Isopropylmetakresol, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH$, als eine bei 237.7° (bei 74 mm Druck) siedende Flüssigkeit erhalten; die Ausbeute ist eine geringe. Ein Nitrosoderivat dieses Phenols, $C_6H_2(NO)(CH_3)(C_3H_7)OH$, erhält man durch Vermischen der alkalischen Lösung des Phenols (15 g) mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit (60 g in 3 L Wasser) und Ansäuern mit Essigsäure (60 g in 360 g Wasser). Nach mehrstündigem Stehen der Mischung in der Kälte scheidet sich die Nitrosoverbindung ab, welche aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 165—167° krystallisiert, und leicht veränderlich ist. Der Methyläther des Isopropylmetakresols, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OCH_3$, entsteht beim Erwärmen dieses Phenols mit Kalihydrat, Methylalkohol und Jodmethyl im Wasserbad; er bildet ein farbloses, bei 215—220° siedendes Liquidum. Der Isopropyläther des Phenols entsteht bei der Darstellung des letzteren gleichzeitig neben diesem; derselbe siedet bei 230—235° und ist in Folge seiner Unlöslichkeit in Alkalilauge von dem Phenol leicht zu trennen. Bei derselben Reaktion entsteht gleichzeitig ein Diisopropylmetakresol, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)OH$, welches gleichfalls in verdünnter Kalilauge unlöslich ist und bei 251° siedet. Dasselbe löst sich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser. Chloracetyl verwandelt es in eine farblose, bei 255—260° siedende Acetylverbindung $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)_2(OC_2H_3O)$, Jodmethyl in einen bei 242—245° siedenden Methyläther.

Ein dem genannten Phenol isomeres Dipropylmetakresol, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)_2OH$, wird bei der Einwirkung von Chlormagnesium auf ein Gemisch von Metakresol und normalem Propylalkohol neben Propylmetakresol (vergl. *diese Berichte* XVI, 242) gewonnen, seine Acetylverbindung siedet bei 255—260°.

Döbner.

Ueber einige Bromderivate des Toluchinons von F. Canzoneri und G. Spica (*Gazz. chim.* XII, 469). Toluchinon, mit Brom bei Gegenwart von wenig Wasser behandelt, giebt ein in gelben Blättchen krystallisirendes, bei 235° schmelzendes Tribromtoluchinon, $(CH_3)C_6Br_3O_2$, unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Aether, Benzol und in concentrirter Schwefelsäure. Schweflige Säure reducirt die in Wasser suspendirte Verbindung zu einem Tribromhydrotoluchinon, $(CH_3)C_6Br_3(OH)_2$, welches farblose, bei 201—202° schmelzende Nadeln bildet. Nebenbei bildet sich bei der Bromirung des Toluchinons ein bei 85° schmelzendes Dibromtoluchinon in geringer Menge. Dasselbe Tribromtoluchinon entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Kresol, verdünnter Schwefelsäure, Bromkalium und Mangansuperoxyd, sowie durch Behandlung des Kresols mit einem Gemisch von Brom und Jod bei Gegenwart von Wasser.

Döbner.

Ueber Diazoderivate des symmetrischen Tribromanilins von H. Silberstein (*Journ. pr. Chem. N. F.* **27**, 98—125). Salpetersaures Tribromdiazobenzol bildet sich, wenn Tribromanilin, in Alkohol suspendirt und mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure versetzt in der Kälte mit salpetriger Säure behandelt wird, die aus arseniger Säure und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 entwickelt wird. Das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether in rhombischen Tafeln gefällt. Durch Stoss oder beim Erhitzen auf 85° verpufft es. Beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig geht es in das bei 119° schmelzende, symmetrische Tribrombenzol über. Wird das salpetersaure Tribromdiazobenzol mit Benzol erwärmt, so scheidet sich salpetersaures Dibromdiazophenol aus. Die schon durch Zersetzung mit Wasser gewonnene freie Base schmilzt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 142°. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert sie Dibromchinon, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Dibrom-para-amido-phenol. Die Benzolmutterlauge des salpetrigsauren Dibromdiazophenols enthält noch eine geringe Menge der letzteren Base im freien Zustand, Nitrobenzol und das in Aether leicht lösliche, bei 98° schmelzende Tetrabrombenzol. Das schwefelsaure Tribromdiazobenzol lässt sich aus einer wässrigen Lösung des salpetersauren Salzes durch Schwefelsäure, Alkohol und Aether fällen oder aus Tribromanilin unter Zusatz von Schwefelsäure mittelst salpetriger Säure darstellen. Wird das Tribromdiazobenzolnitrat mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so scheidet sich Tribromdiazobenzolchlorid-perbromid, $C_6H_2Br_3N_2 \cdot Cl \cdot Br_2$, in Nadeln aus. Eisessig verwandelt das letztere in der Wärme in Tribromchlorbenzol um (Schmp. 80°) Ammoniak in Tribromdiazobenzolimid, $C_6H_2Br_3N_3$, (Schmp. 59°). Bei der Behandlung mit Anilin entsteht Tribromanilin. Bromwasserstoffsäures Tribromdiazobenzol wird aus einer wässrigen Lösung des Nitrats durch Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte ausgeschieden. Mit Brom vereinigt es sich zu einem Perbromid. Bromid wie Perbromid gehen beim Erhitzen mit Eisessig in Tetrabrombenzol über. Jodwasserstoffsäure scheidet aus der Lösung des Tribromdiazobenzolnitrats Tribromjodbenzol (Schmp. 103.5°) ab. — Beim Einleiten eines langsamen Stromes von salpetriger Säure in alkoholisches Tribromanilin bildet sich neben der oben beschriebenen salpetrigsauren Diazoverbindung das in Wasser und Alkohol unlösliche Hexabromdiazamidobenzol. Aus heissem Benzol umkrystallisirt schmilzt es bei 158°. — Versetzt man (zwei Moleküle) in Alkohol gelöstes Anilin mit (ein Molekül) Tribromdiazobenzolnitrat, so scheidet sich Tribromdiazamidobenzol aus. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 104°. Aus Paratoluidin entsteht die homo-

loge Verbindung. Beide geben beim Erwärmen mit Eisessig Tribromanilin. Die entsprechenden Verbindungen aus Dimethylanilin und Methyl-diphenylamin, das Dimethyl- und das Methylphenylamidoazotribrombenzol, schmelzen bei 161 bzw. 138°. Schotten.

Ueber einige Azoverbindungen von Ch. Girard und A. Pabst (*Bull. soc. chim.* 63, 119—120). Es werden die Farben der verschiedenen Verbindungen beschrieben, welche entstehen, wenn man Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) sowie Diazonaphtalinsulfosäure mit gewissen ein- und mehrbasischen Phenolen sowie secundären und tertiären aromatischen Basen, ferner das Diazodinitrophenol mit ähnlichen Körpern oder mit Cörulein, Eosin, Alizarin-, Rosanilin-, Anthrachinon-natriumsulfit, Phtalsäureanhydrid, Phtalimid, Oximdonaphtol, Pikrin- und Pikraminsäure zusammenbringt. — Die Diazokörper scheinen um so weniger gefärbt zu sein, je symmetrischer ihr Molekül ist, der Eintritt einer Sulfonylverbindung scheint die Färbung nach Orange gelb und der Eintritt von Methyl in die Amido- oder Phenolgruppe die Nuance etwas nach Roth zu ziehen. Gabriel.

Ueber phenylirte Kohlensäureäther und deren Ueberführung in Salicylsäure von W. Hentschel (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 39—45). Verfasser nimmt an, dass bei der gewöhnlichen Darstellung der Salicylsäure nach Kolbe in erster Phase phenylcrotonsaures Natron entsteht, welches sich beim Erhitzen mit Phenolnatrium in Dinatriumsalicylat und Phenol umsetzt; denn das durch Einleiten von Kohlensäure in eine absolut alkoholische Lösung von Phenolnatrium entstehende Gemisch von phenyl- und äthylkohlen-säurem Natron liefert in der That beim Erhitzen mit Phenolnatrium salicylsaures Natron und freies Phenol. Durch Einwirkung von Chlorameisensäureäthyläther auf die Kalisalze des Phenols, *p*-Chlorphenols, Tribromphenols, *o*-Nitrophenols und Thymols hat der Verfasser gemischte Aether der Kohlensäure dargestellt. Der Kohlensäurephenyläthyläther liefert beim Erhitzen mit Phenolnatrium salicylsaures Natron und Phenetol, niemals äthylirte Salicylsäure. Der Kohlensäurediphenyläther geht beim Erhitzen mit Natriumäthylat im Wasserstoffstrom glatt in salicylsaures Natron und Phenetol über. — Kolbe bemerkt in einer Anmerkung, dass er der oben gegebenen Erklärung der Salicylsäurebildung nicht beipflichtet. Schotten.

Verhalten von Oxybenzoessäure gegen Aetzbaryt von A. Klepl (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 159). Werden 2 Moleküle Oxybenzoessäure mit 3 Molekülen Aetzbaryt auf 350° erhitzt, so bleibt die Säure unverändert. Wendet man aber auf 2 Moleküle Säure 7 Moleküle Aetzbaryt an, so bildet sich fast die berechnete Menge Phenol. Schotten.

Die **Allyloxybenzoësäure** von S. Scichilone (*Gazz. chim.* XII, 449). Durch neunstündiges Erwärmen von Salicylsäuremethyläther mit Jodallyl und Aetzkali in molekularen Mengen auf 120° wird der Allylsalicylsäuremethyläther, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OC_3H_5 \\ COOCH_3 \end{array} \right.$, erhalten, ein angenehm riechendes, bei 245° siedendes Liquidum. Beim Verseifen desselben mit Kalilauge entsteht die Allylsalicylsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} (OC_3H_5) \\ COOH \end{array} \right.$, welche in langen Nadeln krystallisirt, bei 113° schmilzt, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich ist.

Der auf gleiche Weise bereitete Allylparaoxybenzoësäureäthyläther bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 109°, siedet bei 260°. Die Allylparaoxybenzoësäure stellt durchsichtige, bei 123° schmelzende Blättchen dar, ist etwas löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Allylmetaoxybenzoësäure bildet Blättchen, welche bei 148° schmelzen.

Döbner.

Ueber einige Derivate des Hexahydronaphtalins von A. Agrestini (*Gazz. chim.* XII, 495). Durch Erwärmen von Naphtalin (10 g), amorphem Phosphor (3 g) und Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (9 g) auf 235° in geschlossenen Röhren während 7½ Stunden wurde vorzugsweise ein Hexahydronaphtalin $C_{10}H_{14}$ erhalten. Dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, siedet bei 204—205° (bei 764 mm Druck). Die Ausbeute betrug 48 pCt. vom angewandten Naphtalin. In einem abgekühlten Gemisch von rauchender Schwefelsäure (200 Theile) und Schwefelsäureanhydrid (200 Theile) löst sich das Hexahydronaphtalin auf unter Bildung zweier isomerer Disulfosäuren, deren eine ein in Alkohol lösliches Kaliumsalz $C_{10}H_{12}(SO_3K)_2$, die andere ein in Alkohol unlösliches Kaliumsalz $C_{10}H_{12}(SO_3K)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ liefert. Brom wirkt energisch auf Hexahydronaphtalin ein; aus dem Reaktionsprodukt wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali und Destillation mit Wasserdampf ein Bromdihydronaphtalin $C_{10}H_9 \cdot Br$ (Siedepunkt 269—270°) isolirt.

Döbner.

Ueber die Pikrate des α - und β -Naphtols von C. Marchetti (*Gazz. chim.* XII, 502). α -, sowie β -Naphtol und Pikrinsäure verbinden sich in alkoholischer Lösung zu einem Pikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH + C_{10}H_7OH$ (α , β). Das Pikrat des α -Naphtols bildet orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 189—190°, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Pikrat des β -Naphtols stellt gelbe, bei 155° schmelzende, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Nadeln dar. Ammoniak zerlegt beide Pikrate in ihre Componenten.

Döbner.

Beitrag zum Studium der Isomerie in der Pyridinreihe von Oechsner de Coning (*Compt. rend.* 96, 437). Verfasser hat gefunden, dass beim Kochen der Platinsalze eines Gemisches von iso-

meren Pyridinbasen das Salz der einen Base sich leichter zersetzt, als das der anderen. So hat er die Platinsalze der beiden Lutidine (Sdp. 150—178) $1\frac{1}{2}$ Stunden mit Wasser gekocht. Aus der heiss filtrirten Lösung schied sich sofort ein gelbes Salz ab, welches bei 204—205° schmolz und $(C_7H_9N)_2 \cdot PtCl_4$ zusammengesetzt war, während beim Verdunsten der Lösung schliesslich ein rothes Salz krystallisirte, das bei 179—180° schmolz und $(C_7H_9N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ zusammengesetzt sich zeigte. Letzteres Salz ist das des α -Lutidins.

Pinner.

Ueber Brucin von W. A. Stenstone (*Chem. Soc.* 1883, I, 101—105). Brucin, mit concentrirter Salzsäure auf 140° erhitzt, spaltet Chloromethyl ab; es ist also wahrscheinlich ein Dimethoxystrychnin. Strychnin liefert bei der gleichen Behandlung kein Chloromethyl, sondern nur wenig Kohlensäure.

Schotten.

Zur Reingewinnung des Morphiums bei gerichtlichen Untersuchungen von Edmund Scheibe (*Pharm. Ztschr. f. Russland* 1883, 49—51). Verfasser empfiehlt, dem in der üblichen Weise mit säurehaltigem Wasser erhaltenen und mit Alkohol behandelten Auszug der Leichentheile durch Schütteln mit Amylalkohol von Farbstoffen zu befreien, dann das Morphin mit Amylalkohol aufzunehmen, die Lösung zu verdunsten, den Rückstand mit Säure zu extrahiren, das saure Extrakt nochmals mit Amylalkohol reinigen und dann aus der mit Ammoniak versetzten Lösung das Morphin durch eine Mischung von 10 Th. wasserfreiem Aether und 1 Th. Alkohol (95 pCt.) zu isoliren.

Gabriel.

Untersuchung über das Alkaloïd Gelsemin und einige krystallisirten Salze desselben von A. W. Gerrard (*Pharm. Journ.* 1883, 641—643). Um das bereits von Sonnenschein (*diese Berichte* IX, 1182) untersuchte Alkaloïd in krystallisirtem Zustand zu erhalten, wurden 12 kg der gepulverten Wurzel von *Gelseminum sempervirens* mit Alkohol extrahirt; es hinterblieb nach dem Verdunsten einen Rückstand, der sich in zwei Schichten trennte: die obere Schicht wurde mit verdünnter Salzsäure von Spuren Gelsemins befreit, die alsdann mit der unteren Schicht vereinigt wurden: letztere ward durch Wasserzusatz vom Harz befreit, darnach bei 60° eingedampft, mit Ammoniak behandelt und mit Aether gewaschen. Die ätherische Lösung von Gelsemin versetzte man nach freiwilligem Verdunsten des Ammoniaks mit Salzsäure bis zum Verschwinden der von Gelseminsäure herrührenden Fluoresceuz, worauf sich hellgelbes Gelseminchlorhydrat abschied, welches nach wiederholter Reinigung rein weiss erschien und 20.2 g wog. Das Gelsemin selber ist spröde, durchsichtig und schwach in heissem Wasser löslich, aus welchem es sich

beim Erkalten unter Trübung abscheidet. Es krystallisirt schwierig aus Alkohol, erweicht bei 38° , schmilzt bei 45° . Die Lösungen der Salze haben einen ausgesprochenen, nicht stark bitteren Geschmack, und werden durch Kali oder Ammoniak gefällt; Lösungen, welche überschüssiges Ammoniak enthalten, lassen an der Luft körnige Gelseminkrystalle fallen. Die reine Base giebt mit starker Salpetersäure keine Färbung; ebensowenig mit Schwefelsäure; wenn man jedoch etwas Braunstein (oder Kaliumbichromat) hinzufügt, so entsteht ein Carmoisin, welches in Grün oder Blau übergeht [Strychnin giebt Purpur, dann Roth]. Die Reaction tritt noch bei einer Verdünnung von 1:100000 ein; Pikrinsäure giebt eine gelbe krystallinische, Platin- sowie Goldchlorid eine gelbe amorphe, in heissem Wasser lösliche Fällung. Das Chlorhydrat der Base bildet kleine, körnige oder prismatische Krystalle, welche sich mässig in Wasser, wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol lösen. Das Bromhydrat krystallisirt besser und zwar ebenfalls in Prismen, Sulfat und Nitrat sind in Alkohol sowie Wasser leicht löslich und krystallisiren beim Verdunsten der Lösung. Die abweichenden Eigenschaften der Base (vergl. l. c.) veranlassten neue Analysen, welche zur Formel $C_{12}H_{14}NO_2$ führen und für die Salze die Zusammensetzung $(C_{12}H_{14}NO_2)_2 HCl$, $(C_{12}H_{14}NO_2)_2 HBr$, $(C_{12}H_{14}NO_2)_4 \cdot H_2PtCl_6$, $(C_{12}H_{14}NO_2)_2 HAu_2Cl_7$ ergeben, während Sonnenschein $C_{11}H_{19}NO_2$ gefunden hat. — Für die forensische Erkennung des Gelsemins dient der Umstand, dass es meist von der in alkalischer Lösung stark blau fluorescirender Gelseminsäure begleitet ist; reines Gelsemin wird in derselben Weise wie Strychnin abzuscheiden sein. — Bezüglich der physiologischen Wirkung des Gelseminbromhydrates theilt G. Rouch noch unter Reserve mit, dass beim rothen Frosch (*Rana temporaria*) die Wirkung der excitomotorischen Centren paralytirt wird. Auf das Auge wirkt Gelsemin nach J. Tweedy dem Atropin ähnlich, aber schwächer.

Gabriel.

Ueber das Andromedotoxin, das giftige Princip der Andromeda Japonica Thumb. von P. C. Plugge durch *Rec. trav. chim.* I, 285—287 (aus *Tijdschr. v. Pharm. in Nederland* van Haaxman en Legebeke, Dec. 1882). Die Substanz findet sich reichlicher in den Blättern als im Holze, geht durch die Membran des Dialysators, ist nicht flüchtig und wird von den Reagentien auf Alkalöide nicht angezeigt. Zu ihrer Gewinnung werden die Blätter zweimal mit Wasser, dann mit schwach alkalischem (natronhaltigem) Wasser ausgezogen, und die Lösung concentrirt, mit neutralem, darauf mit basischem Bleiacetat gefällt. Den Niederschlag entbleit man mit Schwefelwasserstoff, concentrirt die Lösung durch Erwärmen im Vacuum, extrahirt sie (sie muss sauer sein) mit Chloroform, welches

alsdann nach dem Verdunsten das Alkaloïd zurücklässt. Das Andromedotoxin reagirt mit Wasser benetzt schwach sauer, wird aus alkalischer Lösung durch Säuren, aus wässriger nicht durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen (vergl. Eykman, *diese Berichte* XVI, 429); es besitzt reducirende Eigenschaften, indem es eine Lösung von Ferricyankalium mit Eisenchlorid, sowie von Ammoniummolybdat mit Salzsäure und Fröhde's Reagens blau, ammoniakalisches Silbernitrat (nicht Bismuthnitrat) schwarz färbt. Dass die Reduktion der Fehling'schen Lösung durch Andromedotoxin nach vorangegangenem Erhitzen mit Schwefelsäure deutlicher eintritt, konnte Verfasser nicht beobachten; also scheint kein Glycosid vorzuliegen (vergl. l. c.). Wird das Alkaloïd mit Salpetersäure befeuchtet auf dem Wasserbade eingetrocknet, so tritt goldgelbe Färbung ein, welche durch Ammoniakdampf in gelbbraun übergeht; 25procentige Phosphorsäure giebt auf dem Wasserbade eine rothviolette, in rothbraun übergehende Färbung. — Im Original finden sich endlich einige Angaben über die Abscheidung des Andromedotoxins, sowie seine toxikologischen und physiologischen Wirkungen: es scheint hauptsächlich auf die Respirationsorgane zu wirken.

Gabriel.

Ueber Angelikaöl von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* 39, 114—116). Unter Hinweis auf seine früheren Arbeiten (*diese Berichte* XV, 254, 928) hält Verfasser die von Beilstein und Wiegand (*diese Berichte* XV, 1741) aus Angelikaöl isolirten 3 höheren Fraktionen für Gemische von Terebangelen mit seinen Isomeren, während er eine Fraktion von 158⁰ überhaupt nicht auffand. Bezüglich der Bildung von Cymol aus Terpen wird auf Riban's Untersuchung (*diese Berichte* VI, 399) verwiesen.

Gabriel.

Ueber die Hydrogenisirung des Terpentinsöls und des Cymols von P. Orlow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 44). Zu den Versuchen diente das französische rechtsdrehende Terpentinsöl aus *Pinus maritima*, das nach dem Destilliren über Natrium bei 156—158⁰ siedete. Je 3 g desselben wurden mit 10 g bei 0⁰ gesättigter Jodwasserstoffsäure und 0.5 g rothen Phosphors in mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Röhren im Luftbade erst 24 Stunden lang bis zu 150⁰ und dann nach dem Oeffnen ebenso lange bis auf 260—275⁰ erhitzt. Aus 123 g Terpentinsöl wurden auf diese Weise 90 g eines öligen Produktes erhalten, von dem beim Fraktioniren der grösste Theil zwischen 155 und 167⁰ überdestillirte und sich als ein Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C₁₀H₂₀ erwies, was durch Analyse, Dampfdichte und specifisches Gewicht der drei Fraktionen: 155—160⁰, 160—162⁰ und 162—167⁰ bewiesen wurde. Aus diesen Fraktionen konnten weder Sulfosäuren, noch Nitroprodukte, noch Bromadditionsderivate erhalten werden. Beim Oxydiren ver-

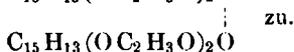
welches von einem in Südamerika heimischen Baume, einer Bigoniacee, stammt. Sie wird dem Farbholz durch Auskochen mit Natriumcarbonat entzogen und aus der Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure gefällt. Die rohe Säure wird durch Behandeln mit Aether gereinigt, welcher eine amorphe Beimengung ungelöst zurücklässt, während die Lapachosäure in Lösung geht, welche schliesslich durch Krystallisiren aus Benzol im Zustande der Reinheit erhalten wird. Die Menge der reinen, aus dem Farbholz extrahirten Säure betrug etwa 5 pCt. Die Lapachosäure krystallisirt in monoklinen Prismen oder Blättchen, schmilzt bei 138° , ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in siedendem Alkohol, in heissem Benzol, weniger leicht in Aether. In Alkalien und alkalischen Erden löst sie sich mit rother Farbe. Die ammoniakalische Lösung wird durch die Lösung der meisten Metallsalze gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Lapachosäure mit blutrother Farbe. Die Zusammensetzung der Säure ist $C_{15}H_{14}O_3$. Die Säure ist einbasisch und bildet krystallisirende Salze, welche eine rothe Farbe besitzen. Leicht löslich in Wasser sind das Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz, schwer löslich das Silber-, Calcium-, Baryum-, Strontium- und Bleisalz. Die Säure bildet ein in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt $121-122^{\circ}$ krystallisirendes Anilinsalz $C_{15}H_{14}O_3 \cdot C_6H_7N$; das entsprechende Paratoluidinsalz, welches gelbe Blättchen bildet, schmilzt bei $129.5-130^{\circ}$, das Orthotoluidinsalz bei 135° .

Ein Monobromid der Lapachosäure, $C_{15}H_{13}BrO_3$, wird erhalten, indem man in eine Lösung von Lapachosäure (50 g) in Essigsäure (400 g) rasch eine Lösung von Brom (35 g) in dem gleichen Gewicht Essigsäure eingiesst; das Bromid wird durch Zusatz von viel Wasser aus der Lösung abgeschieden und durch Krystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Es bildet orangerothe, bei $139-140^{\circ}$ schmelzende Blättchen. Dies Bromid hat nicht den Charakter einer Säure, es löst sich in der Kälte nicht in Alkalien. Beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure, während es in der Kälte durch Salpetersäure nicht afficirt wird. In Schwefelsäure, so wie in alkoholischem Kali löst es sich ohne Veränderung mit rothbrauner Farbe.

Ein Monoacetylderivat der Lapachosäure, $C_{15}H_{13}O_3(C_2H_3O)$, wird durch Erhitzen derselben mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf 150° im geschlossenen Rohr gewonnen, besser durch kurzes Erhitzen von 2 Theilen Lapachosäure, 2 Theilen Natriumacetat und 5 Theilen Essigsäureanhydrid. Die Monoacetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt $82-83^{\circ}$. Beim Erhitzen derselben in essigsaurer Lösung mit Brom wird die Acetylgruppe eliminirt und durch Brom ersetzt, es entsteht das vorher erwähnte Bromid der Lapachosäure $C_{15}H_{13}BrO_3$. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48, welche auf 0° abgekühlt ist, löst die Acetylverbindung auf; aus der rothen Lösung fällt Wasser

ein Mononitroderivat $C_{15}H_{12}O_3(NO_2)(C_2H_3O)$, welches aus Benzol in rothen, bei 166—168° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Wenn die Einwirkung des essigsauren Natrons und Essigsäureanhydrids auf Lapachosäure länger fortgesetzt wird, bis die anfangs rothe Farbe durch Gelb in Grün übergegangen ist, so entsteht eine Diacetylverbindung, welche aus siedendem Alkohol oder aus Essigsäure in farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 131—132°) krystallisirt. Es gelingt nicht, durch Erwärmen mit Alkalien letztere wieder in Lapachosäure zurückzuverwandeln; wahrscheinlich kommt ihr die complexere Formel



Bei der Oxydation der Lapachosäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat entsteht in Folge tieferer Zersetzung Oxalsäure. Dagegen entsteht beim Erhitzen der Lapachosäure mit Salpetersäure von 1.38 spec. Gew., indem die anfangs rothe Farbe verschwindet, in beträchtlicher Menge (75 pCt. der angewandten Lapachosäure) Phtalsäure (Schmp. 195—200°).

Bei der Destillation der Lapachosäure (je 20 g) über Zinkstaub (je 200 g) in einer Verbrennungsröhre wurde Naphtalin gewonnen, ferner durch Brom absorbirbare ungesättigte Kohlenwasserstoffe; aus dem Bromprodukt wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Fraktioniren ein bei 149—152° siedendes Bromür, $C_4H_8Br_2$, sehr wahrscheinlich Isobutylenebromür, $(CH_3)_2CBrCH_2Br$, sowie zweitens ein bei 217—222° siedendes Bromür isolirt, dessen Natur noch nicht mit Bestimmtheit erkannt ist. Ferner treten Kohlenoxyd und Wasserstoff bei dieser Reaction auf.

Behandelt man die rothe Lösung der Lapachosäure in überschüssigem Alkali mit Zinkstaub, so wird sie entfärbt; Aether entzieht der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit ein in farblosen Nadeln krystallisirendes, gegen 100° schmelzendes Reduktionsprodukt, welches an der Luft sehr leicht wieder in Lapachosäure übergeht und eine Hydrolapachosäure darstellt.

Beim Erhitzen von Lapachosäure mit dem gleichen Gewicht rothen Phosphors und dem vierfachen Gewicht Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° entsteht ein flüssiger, bei 304—306° siedender Kohlenwasserstoff, sehr wahrscheinlich Amylnaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot C_5H_{11}$. Das pikrinsaure Salz desselben, $C_{10}H_7 C_5H_{11} + C_6H_3N_3O_7$, bildet orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141°.

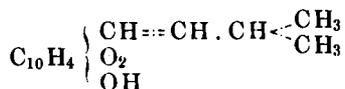
Wenn Lapachosäure (1 Gewichtstheil) allmählig in concentrirte Salpetersäure von 1.49 spec. Gew. (5 Theile) unter Abkühlung mit Eis eingetragen wird, so erhält man eine rothe Lösung, welche in einen grossen Ueberschuss von Wasser gegossen einen orangegelben

Körper abscheidet. Letzterer enthält neben einer in Alkohol und Aether leichter löslichen, in gelben, bei 116—117° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung, die noch nicht näher untersucht ist, als Hauptprodukt das Lapachon $C_{30}H_{28}O_6$. Letzteres wird zweckmässiger erhalten durch Eintragen von 1 Theil Lapachosäure in 4 Theile concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung. Beim Eingiessen des rothbraunen Produkts in überschüssiges Wasser scheidet es sich in orangegelben Flocken aus und wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Es stellt dann orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156° dar, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. In concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich ohne Veränderung auf. Von der Lapachosäure, mit der es die gleiche empirische Zusammensetzung besitzt, unterscheidet sich das Lapachon prägnant durch seine Unfähigkeit, sich mit Alkalien zu verbinden.

Erhitzt man Lapachon mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so geht es in einen in allen Lösungsmitteln fast unlöslichen Körper über, welcher metallglänzende, bronzefarbene Blättchen bildet und sich spurenweise in Alkohol und Aether mit azurblauer Farbe löst. Derselbe scheint ein Anhydrid des Lapachons von der Formel $C_{30}H_{26}O_5$ zu sein.

Mit der Lapachosäure identisch ist jedenfalls eine von ARNOUDON unter dem Namen »Taugisäure« und eine von STEIN unter dem Namen »Groenhartin« beschriebene Substanz.

Aus dem gesammten chemischen Verhalten der Lapachosäure, namentlich aus ihrem Uebergang in Phtalsäure und in Amylnaphtalin leitet der Verfasser für dieselbe die Constitution



ab; er betrachtet sie als das Oxychinon eines Naphtylamyleus, $C_{10}H_7 \cdot C_5H_9$

Döbner.

Physiologische Chemie.

Reifestudien an Kirschen und Johannisbeeren von C. AMTHOR (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 197—208). Aus seinen in zahlreichen Tabellen niedergelegten Untersuchungen zieht der Verfasser folgende Schlüsse: Der Wassergehalt der Kirschen steigt von Anfang des Versuches bis zur Reife um 398, der der Trockensubstanz um

295 pCt. Die Zunahme ist keine immer in demselben Verhältniss steigende; in einer Periode, 4 Wochen vor der Reife, bleibt die Wasserzufuhr gegen die Aufnahme von Trockensubstanz zurück. Der Aschegehalt einer Kirsche steigt bis zur Reife um 204, der Phosphorsäuregehalt um 195 pCt.; der Aschegehalt eines Kerns um 19.1, der Phosphorsäuregehalt eines Kerns um 20 pCt. Bei den Johannisbeeren nehmen mit zunehmender Reife Wasser und Trockensubstanz in gleichem Verhältniss zu und zwar während der 6 wöchentlichen Versuchszeit um 62 pCt. Der Aschegehalt steigt in dieser Zeit um 50 pCt., der Phosphorsäuregehalt um 47, der Schwefelsäuregehalt um 126 pCt.

Schotten.

Ueber das Vorkommen und Verhalten einiger Fermente von A. Baginsky (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 209—221). Das Extrakt von *Carica Papaya* enthält ein sehr intensiv wirksames, bei neutraler und saurer Reaction Milch zur Gerinnung bringendes Ferment (Labferment). Extrakte von Artischocken und getrockneten Feigen wirkten nur sehr schwach, solche von *Drosera rotundifolia*, *Dionaea muscipula*, *Cephalotus follicularis*, *Sarracena purpurea*, *Nepenthes* und *Leontodon Tarrazacum* und von der Wurzel von *Brassica esculenta* waren vollkommen unwirksam. Ein sehr wirksames Labferment wurde in der Schleimhaut des Dünndarms vom Kalb gefunden und zwar war ein salzsaures Extrakt wirksamer als ein Glycerinextrakt und bedeutend wirksamer, als ein alkalisches. Die günstigste Temperatur für die Wirkung des Labfermentes vom Kälbermagen wurde in Uebereinstimmung mit Mayer zwischen 33 und 50° gefunden. Fäulnissfermente beeinträchtigen die Wirksamkeit des Labfermentes in saurer Lösung nicht. Alkalische Reaction schadet schon allein der Wirksamkeit des Labfermentes. Der Einfluss von Fäulnissfermenten (faulem Pankreassaft) allein auf die Gerinnung der Milch ist schwankend. In den meisten Fällen kam keine Gerinnung zu Stande. — Pepsin fand der Verfasser in Uebereinstimmung mit anderen Autoren in der Dünndarmschleimhaut. Pepsin wird durch Fäulniss in relativ kurzer Zeit vernichtet. — Entgegen der Beobachtung von Roberts fand der Verfasser im Trypsin kein milchgerinnendes Ferment und in Uebereinstimmung mit Langley, dass das Labferment durch Trypsin in alkalischer und neutraler Lösung rasch vernichtet wird. Die bekannte Thatsache, dass Trypsin durch Pepsin in saurer Lösung, nicht aber Pepsin durch Trypsin in alkalischer Lösung, vernichtet wird, fand der Verfasser bei seinen Versuchen bestätigt. Nur schien es ihm, dass Pepsin, welches lange der Einwirkung von Trypsin ausgesetzt war, etwas weniger intensiv wirke.

Schotten.

Notiz über das optische Drehungsvermögen des Leucins und Cystins von J. Mauthner (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 222—226).

Leucin aus Casein zeigt in 10procentiger salzsaurer Lösung ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +17.54^\circ$, in alkalischer Lösung $[\alpha]_D = +6.65^\circ$. Die Concentration betrug 6.4 bzw. 5.6 g in 100 ccm. Die Leucine aus Gährungsapronsäure und aus Isovaleraldehyd sind optisch inactiv. Die drei zur Zeit bekannten Leucine sind also alle unter sich verschieden, ebenso wie die ihnen correspondirenden Oxy Säuren (Beilstein's *Handb.* S. 435; *diese Berichte* VII, 1109). Das Drehungsvermögen des Cystins wurde in 11procentiger salzsaurer Lösung bei einer Concentration von 2.1 und 0.84 g in 100 ccm $[\alpha]_D = -205.8^\circ$ gefunden. Kütz, der es zu -142° ermittelte (*diese Berichte* XV, 1401), hat vermuthlich ein anderes Lösungsmittel angewendet.

Schotten.

Zur Frage, ob das Casein ein einheitlicher Stoff sei, von Olaf Hammarsten (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 227—273). In einer in *diesen Berichten* XIII, 2002 erwähnten Untersuchung kommen Danilewsky und Radenhausen zu dem Schluss, dass das Casein ein Gemenge von Casealbumin sei, seinem Verhalten nach identisch mit Serum- oder Lactalbumin und vier verschiedenen Protalbstoffen (Alkalialbuminaten). Die letzteren werden von Casealbumin durch wiederholtes Auskochen mit 45—50procentigem Weingeist getrennt; sie gehen in Lösung und fallen beim Erkalten wieder aus. Verfasser zeigt nun zunächst, dass das Casein, zumal das mit Essigsäure ausgefällte, kein Serumalbumin enthält, indem eine alkalische Lösung des Caseins durch Chlornatrium und durch Magnesiumsulfat vollständig gefällt wird, sodass im Filtrat kein Eiweisskörper mehr enthalten ist. Dann wird gezeigt, dass Casein durch Kochen mit Weingeist eine Veränderung erfährt. Nicht gekochtes Casein löst sich vollständig in Natriumphosphat, mit Weingeist gekochtes nur theilweise. In der Lösung der gekochten Probe entsteht durch Chlorcalcium ein Niederschlag und die Lösung gerinnt, wenn auch nicht immer, schon ohne Zusatz von Lab beim Erwärmen auf 40° . War das Chlorcalcium sehr allmählich zugesetzt, so lässt sich die Gerinnung ohne Lab vermeiden. Nach Danilewsky und Radenhausen soll Casealbumin mehr Schwefel enthalten als Caseoprotalbin und doch soll ersteres durch Lösen in Kalkwasser und Fällen mit Phosphorsäure aus dem schwefelärmeren Produkt entstehen! Verfasser glaubt, dass beim Fällen des Caseins mit Salzsäure, wie es Danilewsky und Radenhausen thun, etwas Globulin aus der Milch mitfällt; denn Globulin lässt sich aus dem Filtrat einer Essigsäurecaseinfällung durch Magnesiumsulfat in geringer Menge fällen und dieses Globulin ist verhältnissmässig reich an Schwefel. Uebrigens fand Verfasser, dass das mit Salzsäure gefällte Casein durchaus nicht immer mit Alkali und Blei eine stärkere Schwefelreaktion gab als das mit Essigsäure ausgefällte;

doch erscheint die Reaktion bei dem mit Salzsäure ausgefällten Casein meist früher. Während Danilewsky und Radenhausen den Schwefelgehalt des Casealbumins zu 1.23 pCt., den des Protalbumins zu 1.1—1.14 pCt. fanden, ergab dem Verfasser eine grössere Anzahl unter sich stimmender Analysen den Schwefelgehalt zu durchschnittlich 0.716 pCt. Dieser Werth wurde sowohl in dem nach Danilewsky mit Salzsäure gefällten, als in dem 3 bis 10mal mit Essigsäure gefällten Casein erhalten. Die weitere Analyse ergab die Zusammensetzung des Caseins zu

$$\text{C} = 52.96 \text{ pCt.}$$

$$\text{H} = 7.05 \text{ »}$$

$$\text{N} = 15.65 \text{ »}$$

$$\text{P} = 0.847 \text{ »}$$

$$\text{S} = 0.716 \text{ »}$$

Der Phosphorgehalt des Caseins wurde gleich hoch gefunden, wenn die Milch vor der Fällung durch Papier filtrirt war und wenn nicht. Daraus, und weil sich der Phosphorgehalt beim häufigen Lösen und Wiederfällen des Caseins nicht änderte, geht hervor, dass einmal das Nuclein nicht im Milchserum suspendirt ist, und dann, dass das Casein kein Gemenge von Nuclein mit einem Eiweissstoff, sondern ein Nucleoalbumin ist. Verfasser kann daher auch nicht der Annahme von Danilewsky beipflichten, dass sich aus Eiereiweiss durch Einwirkung von Natronlauge wahres Casein darstellen lasse. Denn erstens ist die Gerinnung eines solchen Produktes durch Lab nicht allein beweisend, zweitens aber tritt in den nach Danilewsky dargestellten Präparaten die Gerinnung auch oft schon ohne Lab beim blossen Erwärmen ein.

Schotten.

Zur Kenntniss der gepaarten Schwefelsäuren von A. Kossel (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 292—296). Wird der Harn von mit Phenetol gefütterten Hunden mit Barytwasser übersättigt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und zum Syrup eingedampft, so scheiden sich Krystalle eines ziemlich schwer löslichen Barytsalzes aus, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Das Barytsalz ist ein Doppelsalz von phenol- und kresolschwefelsaurem Baryt einerseits und chinäthonsaurem Baryt andererseits (vergl. *diese Berichte* XIII, 1879). Beim Kochen mit Salzsäure scheiden sich aus dem Barytsalz Phenole und Schwefelsäure ab und die Lösung besitzt durch die Zersetzung der Chinäthonsäure die Fähigkeit Kupfer zu reduciren. Wird das Barytsalz mit schwefelsaurem Kali zerlegt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte und eingedampfte Lösung mit Alkohol versetzt, so krystallisirt chinäthonsaures Kali aus. Aus dem Filtrat lässt sich durch Behandlung mit kohlen-saurem Baryt kresolschwefelsaurer Baryt darstellen. Die Doppelsalze von chinäthonsaurem und

phenolschwefelsaurem und von chinäthonsaurem und kresolschwefelsaurem Baryt lassen sich auch leicht künstlich darstellen. — Die Trennung von ätherschwefelsaurem und schwefelsaurem Baryt in Harn ist, wie Baumann angiebt, in saurer Lösung vorzunehmen, nicht nach Salkowski in alkalischer, da in alkalischer Lösung Doppelsalze von Glycuronsäure und Aetherschwefelsäure ausfallen können. Schotten.

Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloide von L. Brieger (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 274—281). Wird Pepton, welches aus Fibrin mittels Magensaftes gewonnen und frei von Fäulnissprodukten (Indol, Phenole, Oxysäuren) ist, eingedampft, mit Aethylalkohol ausgekocht und der nach Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand mit heissem, reinem Amylalkohol aufgenommen, filtrirt und eingedampft, so bleibt eine amorphe Masse, welche stark giftige Eigenschaften besitzt. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die wässrige Lösung wird durch Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure weiss gefällt, durch Kaliumcadmiumjodid und Kaliumquecksilberjodid gelb, durch Cadmiumwismuthjodid roth gefällt. Auch Gold- und Quecksilberchlorid rufen in der Lösung Niederschläge hervor, Platinchlorid dagegen nicht. Jodlösungen geben braune Niederschläge, Tannin färbt die Lösung braun, Ferricyankalium und Eisenchlorid blau. Der durch Millon'sches Reagens gefällte weisse Niederschlag wird beim Kochen intensiv roth. Die tödtliche subcutane Dosis des eingedampften Extractes ist für Frösche 0.05 bis 0.1 g, für Kaninchen 0.5 bis 1 g. Dem Tode geht ein lähmungsartiger und schlafsüchtiger Zustand voraus. Die giftige Substanz wurde auch einmal aus trockenem Witte'schen Pepton dargestellt. In der Folge gelang die Darstellung aus diesem Pepton nicht mehr und es wurde constatirt, dass auch dieses Pepton an sich absolut keine giftigen Eigenschaften besass, dass es aber bei erneuter Einwirkung von künstlichem Magensaft geringe Mengen des Giftes lieferte. Dieselbe toxische Substanz lässt sich aus gefaulten Eiweisskörpern, wie Fibrin, Casein, Gehirn, Leber und Muskelfleisch, darstellen. Die in letzter Zeit (*diese Berichte* XVI, 578) mehrfach im Urin beobachtete giftige Substanz ist möglicher Weise mit der aus dem Pepton gewonnenen identisch.

Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber die Ersetzung des Schwefelwasserstoffs beim allgemeinen Gange der qualitativen Analyse durch unterschwefligsaures Ammonium von A. Orłowsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft.* 1883 (1) 32). Aus seinen Untersuchungen über die Einwirkung des unterschwefligsauren Ammoniums und Natriums auf Lösungen von

Salzen der gewöhnlich vorkommenden Metalle zieht Verfasser folgende Resultate: 1) Alle Metalle, die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind, werden auch durch unterschwefligsaures Ammonium oder Natrium aus kochender mit Salzsäure angesäuerter Lösung gefällt. Eine Ausnahme bildet nur das Blei, das unter diesen Bedingungen in Lösung bleibt und theilweise auch das Cadmium, wenn die Flüssigkeit sehr sauer ist. 2) Die auf diese Weise gefällten Metalle lassen sich mittelst Schwefelalkalien in zwei Gruppen theilen. 3) Die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbaren Metalle werden auch durch das unterschwefligsaure Salz nicht gefällt. 4) Die Salze der alkalischen Erden dagegen zeigen zum unterschwefligsauren Salze ein ganz anderes Verhalten, als zu Schwefelwasserstoff und zu Schwefelammonium. In neutralen oder alkalischen Lösungen entstehen unterschwefligsaure alkalische Erden, die aus saurer Lösung durch Ammoniak gefällt werden. Bei längerem Kochen zersetzen sich die unterschwefligsauren alkalischen Erden in schwefelsaure und schwefligsaure Salze. Die Lösungen von unterschwefligsaurem Ammonium oder Natrium können also sowohl zur Entdeckung, als auch zur Trennung der Metalle von einander benutzt werden. Als sehr empfindliche Reaktionen können z. B. die Bildungen der Sulfide des Antimons, Arsens, Quecksilbers (als Oxydulsalz) und Baryums gelten. Bei Anwendung des unterschwefligsauren Ammoniums oder Natriums zum systematischen Gange der qualitativen Analyse verfährt Orłowsky folgendermaassen: Aus der zu untersuchenden Lösung werden zuerst mittelst Ammoniumsulfat Blei, Baryum, Strontium und theilweise auch Calcium ausgefällt und im Niederschlage auf gewöhnliche Weise entdeckt. Das Filtrat, das keine Salpetersäure enthalten darf, wird mit Salzsäure angesäuert, bis zum Sieden erhitzt und dann allmählich mit unterschwefligsaurem Ammonium oder Natrium versetzt, und zwar so, dass nach jedesmaligem Zufügen desselben geschüttelt und wieder erwärmt wird. Ein Ueberschuss des Reagens ist zu vermeiden. Die Flüssigkeit muss bis zu Ende der Fällung, während welcher beständig schweflige Säure entweicht, sauer bleiben. Filtrirt wird nach dem Erkalten. Der Niederschlag kann die Sulfide des Sb, As, Sn, Au, Pt, Hg, Ag, Cu, Bi und Co enthalten. Dieselben können nun weiter mit Schwefelammonium behandelt werden. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und wie gewöhnlich mit Schwefelammonium gefällt, wobei man aber im Niederschlage noch Cadmium erhalten kann, das beim weiteren Gange der Analyse beim Zink und Mangan aufgefunden wird. In dem zuletzt zu erhaltenden Filtrate muss endlich ausser nach den Alkalien, Calcium und Magnesium auch noch nach Antimon und Zinn gesucht werden; da diese beiden Metalle, ebenso wie das Cadmium, aus zu saurer Lösung vom unterschwefligsauren Ammonium nicht vollständig gefällt werden.

Oxalsäureanhydrid als Mittel zur Urprüfung alkalimetrischer Flüssigkeiten und des Chamäleons von W. Hampe (*Chemiker-Zeitung* 1883, 73 und Berichtigung 106). — Für die Herstellung genauer Normallösungen bietet die Anwendung krystallisirter, wenn auch mit aller Sorgfalt gereinigter Oxalsäure keine hinreichende Gewähr. Verfasser empfiehlt daher die leicht in völliger Reinheit zu gewinnende entwässerte Säure. Die bei 100° unter häufigem Aufrühren getrocknete Säure wird in kleinen Portionen in einer Platinschale auf dem Sandbade erwärmt. An einer Klammer befestigt taucht in die Platinschale bis dicht über die Oxalsäure ein abgesprengtes Becherglas, dessen obere Oeffnung ein mit kleinen Löchern versehenes Fliesspapier verschliesst. Das Sublimat, lange seidenglänzende Krystalle von $H_2C_2O_4$, werden von Zeit zu Zeit mit einer Federfahne aus dem Becherglase entfernt und in einem Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Für den Gebrauch wird etwa 1 g der Krystalle in einem Heidelberger Röhrchen mit eingeriebenem Stöpsel auf 100° erwärmt, um etwa wieder angezogene Feuchtigkeit zu entfernen. Verflüchtigung tritt bei dieser Temperatur noch nicht ein. Auch zur Urprüfung der Chamäleonzlösung verdient die entwässerte Oxalsäure den Vorzug vor dem Eisendoppelsalz und vor metallischem Eisen, dessen Reinheit eine sehr wechselnde ist.

Schertel.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in Gemengen, welche stickstoffhaltige organische Substanz, Ammoniaksalze und Nitrate enthalten von H. B. Shepherd (*Chem. News* 47, 75—78). Verfasser giebt die Resultate, welche er nach verschiedenen Bestimmungsmethoden erhalten hat und beschreibt einen Apparat, welcher von Lunge's Nitrometer nur unwesentlich abweicht.

Schertel.

Modification eines Verfahrens zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Bleichkalk von J. W. Chalmers Harvey (*Chem. News* 47, 51). Statt eine gewogene Quantität Eisendraht in Salzsäure zu lösen und zu ermitteln, welches Volum der Bleichkalklösung erforderlich ist, um alles Eisenchlorür in Chlorid überzuführen, dünkt es dem Verfasser vortheilhaft, die Eisenchlorürlösung dadurch herzustellen, dass man zu einer überschüssigen Lösung von Eisenchlorid eine abgemessene Menge verdünnten Zinnchlorürs von vorher bestimmter Wirksamkeit zufügt, und dazu aus einer Bürette so lange von der Chlorkalklösung zufließen lässt, bis die Tupfprobe keine Reaktion mit Ferricyankalium ergiebt.

Schertel.

Ueber die Nachweisung des Strontiums von F. Ransom (*Pharmac. Journ.* 1883, 626). Für die qualitative Trennung von

Baryum und Strontium ist bemerkenswerth, dass verdünnte neutrale Lösungen eines Strontiumsalzes mit gelbem Kaliumchromat Trübungen hervorrufen, welche beim Erwärmen zu dicken Niederschlägen werden. Enthält die Lösung nur 0.5 pCt. Strontiumnitrat oder weniger, so erscheint der Niederschlag erst beim Kochen und lagert sich in scheibenförmigen Aggregaten an der Gefässwand ab. Freie Essigsäure verhindert die Fällung in der Kälte; beim Erwärmen scheiden Lösungen die mehr als 2 pCt. Strontiumnitrat enthalten, noch Niederschläge aus. Auch Ammoniumacetat verhindert die Fällung des Strontiumchromates. (Vergl. H. Kämmerer, *Zeitschr. anal. Chem.* 12, 375.) Schertel.

Gegenwart von Tellur im Kupfer von T. Egleston (*Chem. News* 47, 51). Schwarzkupfer aus Coloradoerzen entwickelte beim Erhitzen im Flammofen bei Luftzutritt dichte weisse Dämpfe von telluriger Säure. Daraus gewonnenes Kupferraffinat hatte das Ansehen gewöhnlichen Barrenkupfers, enthielt aber noch 0.083 pCt. Tellur. Beim Walzen entstanden darin sogleich feine Risse, welche bei einer Stärke von 0.03 m durch das ganze Blech gingen; bei 0.008 m Stärke zerfiel dasselbe in Stücke. In der Kälte ist solches Metall dicht und hämmerbar. Schertel.

Borsaures Manganoxydul von N. Wiley Thomas (*Americ. Chem. Journ.* 4, 358). Der Niederschlag von Manganborat, welcher bei der von E. F. Smith beschriebenen Borsäurebestimmung (*diese Berichte* XVI, 88) entsteht, wurde vom Verfasser analysirt und wie bereits von Smith angegeben, der Formel MnB_4O_7 entsprechend zusammengesetzt gefunden. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Eisens in salzsaurer Lösung mittelst Kaliumpermanganat von N. Wiley Thomas (*Americ. Chem. Journ.* 4, 359). Die störende Wirkung der Salzsäure wird durch Bleichlorid ebenso wie durch das von Cl. Zimmermann (*diese Berichte* XIV, 779) empfohlene Mangansulfat aufgehoben. Schertel.

Ueber die Trennung des Nickels vom Kobalt von G. Vortmann (*Monatsh. für Chem.* 4, 1—9). Zur Erkennung geringer Mengen Nickel neben viel Kobalt, ebenso wie von Spuren von Kobalt neben viel Nickel schlägt Verfasser vor, die mit Salmiak versetzte ammoniakalische Lösung der beiden Metalle mit unterchlorigsaurem Natron zu oxydiren, wodurch bei Gegenwart von Kobalt die Lösung sich tief roth färbt. Das Kobalt ist alsdann als Luteosalz in der Lösung vorhanden. Verdünnt man mit Wasser und setzt etwas Kalilauge zu, so bleibt das Kobalt in Lösung, während das Nickel als Oxydulhydrat gefällt wird. Aus dem Filtrat kann man darauf das Kobalt mit Schwefelammonium niederschlagen. Pinner.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Lava vom Ausbruch des Aetna im Jahre 1669 von L. Ricciardi (*Gazz. chim.* XII, 454). Die Analyse ergab als Bestandtheile: Kieselsäure (49 pCt.), kleine Mengen Phosphorsäure, Titansäure, Schwefelsäure, ferner Thonerde, Eisen, Mangan, Kalk, Magnesia, Kali, Natron. Döbner.

Mineralien von Fritz Island, Pennsylvanien, von Benjamin Sadtler jun. (*Americ. Chem., Journ.* 4, 357). Enthält die Analysen eines Chabazites, Mesolites und Apophyllites vom genannten Fundorte. Schertel.

Chemische Analyse der Kronenquelle zu Salzbrunn in Schlesien von Th. Poleck (*Journ. pr. Chem., N. F.* 27, 45—48). Die Quelle gehört zu den alkalisch-salinischen Sauerlingen; ihr Gehalt an doppeltkohlensaurem Lithion (0.0114 per Mille) neben Natron stellt sie in die Reihe der stärkeren Natron-Lithiumquellen. Schotten.

Analysen Lothringer Weine von C. Weigelt (*Ztschrft. für Wein-, Obst- und Gartenbau in Elsass-Lothringen* 1883, No. 3). Verfasser hat aus einer Reihe von Traubenproben 1881^{er} Gewächses (vorzugsweise »blaue Burgunder«) Weine dargestellt und diese untersucht.

Ich gebe hier einen Auszug der erhaltenen Resultate in umstehender Tabelle (S. 812).

Die angegebenen Daten wurden nach den Methoden gewonnen, über welche die Theilnehmer der Conferenzen rheinischer Oenochemiker zu Neustadt/Mainz im Frühjahr 1882 sich geeinigt hatten, und deren Publikationen in der Zeitschrift f. analyt. Chemie demnächst bevorsteht.

Proskauer.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Mörching	Marsal	Vic a. d. Selle	Novéant	Corny	Ars a. d. Mosel	Wallieres	St. Julien b. Metz	Hayingen	Barzellona
Alkohol, Gewichts-Proc.	6.21	10.46	9.64	6.57	7.00	7.47	7.93	7.27	6.28	12.00
Extrakt	2.118	2.261	2.651	2.000	2.078	2.264	2.787	1.981	2.067	2.528
Fixe Säure	0.420	0.907	0.960	0.495	0.528	0.480	0.480	0.495	0.420	0.412
Flüchtige Säure	0.195	0.135	0.110	0.117	0.157	0.155	0.202	0.170	0.117	0.187
Freie Weinsäure	0.026	0.041	—	0.028	0.028	0.029	0.038	0.034	0.015	0.059
Glycerin	0.638	—	0.533	0.403	0.244	0.439	0.380	0.529	0.503	0.773
Mineralstoffe	0.168	0.155	0.169	0.156	0.190	0.206	0.255	0.176	0.169	0.205
Schwefelsäure	0.006	0.004	0.004	0.004	0.004	0.009	0.007	0.006	0.008	0.126
Phosphorsäure	0.024	0.036	0.034	0.026	0.028	0.047	0.033	0.030	0.035	0.031
Polarisation (200mm Halb- schatten)	±0	+0.2	-0.1	±0	±0	-0.2	-0.1	+0.1	-0.1	-0.2

rote und
weiße
Trauben