

## Referate.

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Ueber die Dissociation des Bromphosphoniums** von F. Isambert (*Compt. rend.* 96, 643). Verfasser hat die Dampfspannung des Bromphosphoniums in derselben Weise untersucht, wie früher diejenige des Ammoniumsulfhydrats (*diese Berichte* XIV, 1192) und dabei ganz analoge Resultate gefunden. Die Spannung im leeren Raume beträgt z. B. bei  $7.6^{\circ}$  118.6 mm, bei  $19.8^{\circ}$  266.8 mm. Wenn einer der Bestandtheile des Dampfes (HBr oder  $\text{PH}_3$ ) im Ueberschuss hinzugefügt wird, so vermindert sich die Spannung. Der Gesamtdruck beträgt  $P = \sqrt{p^2 + h^2}$ , wenn p die Spannung ohne Ueberschuss bei derselben Temperatur und h der Druck des überschüssigen Bestandtheils ist. (Vergl. *diese Berichte* XIV, 1242). Horstmann.

**Ueber die Chlorsulfonsäure (chlorhydrate sulfurique)** von J. Ogier (*Compt. rend.* 96, 646). Chlorsulfonsäure wurde aus Schwefeltrioxyd und Chlorwasserstoff dargestellt. Das Präparat siedete unter 755 mm bei  $150.5 - 151$ . Bei der Zersetzung durch Wasser entwickelten sich 40.3 Cal. für  $\text{SO}_3\text{HCl}$ . Die specifische Wärme zwischen  $15$  und  $18^{\circ}$  giebt Verfasser zu 0.282, die Verdampfungswärme zu 12.8 Cal. an. Der Wärmewerth für die Vereinigung der gasförmigen Bestandtheile würde demnach etwa 13.4 Cal. betragen. Die Dampfdichte fand Verfasser bei  $180^{\circ}$  und  $216^{\circ}$  zwischen 2.35 und 2.46. Bei vollständiger Zersetzung in  $\text{SO}_3$  und HCl müsste sich 2.02 ergeben.

Die Chlorsulfonsäure entsteht aus Pyrosulfurylchlorid durch Wasseraufnahme (unter Entwicklung von ca. 27 Cal.); durch wasserentziehende Mittel (Phosphorpentoxyd) wird aber aus Chlorsulfonsäure wieder Pyrosulfurylchlorid. (Vergl. G. Billitz und K. Heumann, *diese Berichte* XVI, 483). Horstmann.

**Ueber das Pyrosulfurylchlorid** von J. Ogier (*Compt. rend.* 96, 648). Verfasser verwarft sich nochmals (vergl. *diese Berichte* XVI, 220) gegen die Ansicht Konowalow's, dass das Pyrosulfurylchlorid, dessen Dampfdichte er gemessen, mit Chlorsulfonsäure verunreinigt gewesen

sei. Er stellt die thermischen Eigenschaften der beiden Verbindungen zusammen, welche die Möglichkeit einer solchen Verwechslung unwahrscheinlich machen sollen. Er wiederholt auch die Dampfdichtebestimmung, mit demselben Resultat wie früher. (Die Versuche von K. Heumann und P. Köchlin, *diese Berichte* XVI, 479, haben inzwischen dargethan, dass Pyrosulfurylchlorid keine konstante Dampfdichte zeigt).

Horstmann.

**Bildungswärme der Glycolate im festen Zustand** von de Forcrand (*Compt. rend.* 96, 649). Verfasser hat die Lösungswärme und Neutralisationswärme einiger Salze der Glycolsäure gemessen. Die erhaltenen Zahlen hier anzuführen, hat kein Interesse.

Horstmann.

**Thermochemische Untersuchungen** von Eilhard Wiedemann (*Ann. Chem. Pharm.*, N. F., 18, 608). Theoretische Betrachtungen über die spezifische Wärme von Salzlösungen. Horstmann.

**Ueber die Lösungswärme gemischter Salze und über die Regel der Maximalarbeit** von Chruschtschow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, [1], 65). In vorliegender Arbeit macht Verfasser, in Anbetracht einiger Unbestimmtheit, die seiner Ansicht nach in der letzten Zeit bei Erläuterungen und der Anwendung des Prinzips der Maximalarbeit zu bemerken ist, einige dieses Prinzip betreffende Bemerkungen und führt folgende kalorimetrische Versuche an, die er nach Rüdorff und Winkelmann ausführte, um aus der beim Lösen von Salzgemengen absorbirten Wärmemenge einen Schluss über den Charakter des zuletzt in der Lösung eintretenden Gleichgewichts ziehen zu können. Es wurden zu dem Zwecke unter Anwendung eines offenen Platinkalorimeters je 10 g der trocknen Salzgemische  $2 \text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{SO}_4$  in 500 ccm Wasser gelöst. Gleichzeitig wurde auch die Lösungswärme der einzelnen Bestandtheile der Salzgemische bestimmt. Auf diese Weise wurde gefunden:

die Lösungswärme des Systems  $2 \text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = -12.76 \text{ Cal.}$   
 » » » »  $2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{SO}_4 = -15.51 \text{ »}$

Aus den schon benutzten Lösungen wurden die Salzgemenge entweder durch Eindampfen (I) oder durch Verdunsten unter der Luftpumpe (II) wieder ausgeschieden und zu nochmaligen Bestimmungen benutzt, wobei man erhielt:

I bei 17°      II bei 17°  
 beim Lösen des Gemisches  $2 \text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = -13.70$  und  $-12.95 \text{ Cal.}$   
 » » » »  $2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{SO}_4 = -13.94 \text{ » } -13.20 \text{ »}$

Nimmt man an, dass in der Lösung 4 Salze vorhanden sind, so erhält man für das erste System =  $-13.65 \text{ Cal.}$ ; für das zweite

= -13.92 Cal. Es ist also der Schluss zulässig, dass in Lösungen von Salzmengen die Ammonsalze enthalten, keines von den ursprünglich angewandten Systemen mehr vorhanden ist. Ein ganz anderes Bild bieten die Salze, die sich beim Lösen nicht zersetzen. Die Summe der Lösungswärmen folgender einzelner Salze z. B. beträgt:  
 $K_2SO_4 + 2NaCl = -8.27 \text{ Cal.}$  } bei  $KCl + NaNO_3 = -9.22 \text{ Cal.}$  } bei  
 $Na_2SO_4 + 2KCl = -7.60$  » }  $22^\circ. NaCl + KNO_3 = -9.43$  » }  $19^\circ.$

Während für die Lösungswärmen der Gemische gefunden wurde:  
 $K_2SO_4 + 2NaCl = 8.33$  } } bei  $22^\circ$   $KCl + NaNO_3 = -9.41$  } } bei  $19^\circ.$   
 $Na_2SO_4 + 2KCl = 8.30$  } }  $NaCl + KNO_3 = -9.43$  } }

Wenn also keine Dissociation stattfindet, so befinden sich in der Lösung nicht 4, sondern nur 2 Salze. Der eben angeführte Weg lässt sich auch zur Beurtheilung des Zustandes geschmolzener Salze benutzen. Chruschtschow bereitete (wie es aus den Versuchen von Ostwald bekannt ist) Gemische trockner Salze in äquivalenten Mengen und bestimmte die Lösungswärme derselben vor und nach dem Schmelzen. Das nur gemischte System  $BaCl_2 + K_2SO_4$  gab bei  $19^\circ = +0.99 \text{ Cal.}$ , das System  $BaCl_2 + Na_2SO_4$  gab bei  $20^\circ = +6.80 \text{ Cal.}$ , während die Lösungswärme nach dem Schmelzen für ersteres = -8.60 und für letzteres = -1.90 Cal. ergab. Die Lösungswärme von  $2KCl$  beträgt = -8.60, und die von  $2NaCl = -1.95 \text{ Cal.}$  Aus diesen Versuchen schliesst Chruschtschow, dass flüssige Salze, wenn kein Lösungsmittel vorhanden ist, nur ein System von 2 Salzen bilden.

Jawein.

**Ueber die specifische Wärme und die latente Verdampfungswärme einiger fraktionirter Destillationsprodukte der Naphta** von E. Kuklin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 106). Da bis jetzt noch gar keine Angaben über die specifische Wärme und die latente Verdampfungswärme der Destillationsprodukte der Naphta vorliegen, wurden dieselben an folgenden zwei Kohlenwasserstoffen ausgeführt, die als Produkte der ersten Fraktionirung der Naphta von Baku erhalten worden waren und von denen der eine mit dem specifischen Gewicht 0.7435 ( $20^\circ$ ) zwischen  $91-95^\circ$  siedete, während der andere einen Siedepunkt von  $109-112^\circ$  und das specifische Gewicht 0.753 ( $22^\circ$ ) zeigte. Die ersten Bestimmungen wurden nach Berthelot mit Hülfe seines in seiner Thermochemie beschriebenen Calorimeters ausgeführt. Als Mittel aus 8 Versuchen wurde auf diesem Wege für die specifische Wärme des ersten Kohlenwasserstoffes 0.508 gefunden, während die grössten Abweichungen + 0.051 und - 0.033 betragen; für die des zweiten = 0.520 mit Abweichungen von + 0.066 bis - 0.036. Die latente Verdampfungswärme betrug 79.6 und 72.0 Cal. mit Abweichungen vom Mittel bis zu 2.4 und - 4.1, resp. + 1 bis - 0.9. Bei den Bestimmungen der specifischen Wärme nach

der Erkaltungsmethode wurde nach den schon von Regnault beschriebenen Vorschriften (*Ann. chim. et phys.* 1843, IX, 327), jedoch mit mehreren Abänderungen, verfahren. Benutzt wurden zu diesen Bestimmungen Naphtadestillationsprodukte von folgenden Siedetemperaturen und Dichten: I. Sdp. = 100—105°, Dichte = 0.7524. II. Sdp. = 165—170°, Dichte = 0.8045. III. Sdp. = 170—175°, Dichte = 0.8089. IV. Sdp. = 235—240°, Dichte = 0.8432. V. Dichte = 0.869 bei 19.5°. VI. Ein Schmieröl, Dichte = 0.9095 (20°). Folgende kleine Tabelle zeigt die als Mittel aus mehreren Beobachtungen für diese 6 Produkte gefundenen specifischen Wärmen:

Temperatur	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
40—35°	0.505	0.501	0.488	0.465	0.479	0.571
35—30°	0.490	0.489	0.480	0.463	0.475	0.566
30—25°	0.475	0.481	0.469	0.460	0.471	0.559
25—20°	0.469	0.474	0.459	0.459	0.463	0.550
20—15°	0.459	0.469	0.457	0.449	0.452	0.550
40—15°	0.479	0.483	0.470	0.459	0.468	0.559.

Die Berechnungen waren nach der Formel  $\frac{A + p c}{A + p' c'} = \frac{t}{t'}$  ausgeführt worden, in der A eine constante, durch Bestimmungen der specifischen Wärme von Wasser und Benzol gefundene Grösse, bezeichnet.

Jawein.

**Ueber das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen in Lösungen** von J. Kanonnikow (Vorl. Mitth. *J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 112). Verfasser findet, dass unter Zugrundelegung der Formel von Biot das specifische resp. molekulare Lichtbrechungsvermögen einer Substanz ganz genau aus dem specifischen Lichtbrechungsvermögen der Lösung desselben berechnet werden kann. So z. B. fand er für Lösungen von Rohrzucker:

Versuche	Procentgehalt	$\frac{n_{\alpha} - 1}{d}$	$P \frac{n_{\alpha} - 1}{d}$
1.	8.70	0.3509	120.00
2.	11.48	0.3541	120.17
3.	15.00	0.3500	119.70
4.	20.30	0.3493	119.40

Für Chinasäure Lösungen:

1.	17.95	0.3532	67.81
2.	9.98	0.3537	67.91

Während nach der Berechnung aus der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $R_{n_{\alpha}} = 119.4$  und aus  $C_7H_{12}O_6 = 68.00$  ist. Dieselben Resultate erhielt Kanonnikow für Lösungen von Dulcit, Erythrit, Quercit, Oxalsäure, Kamphersäure, Kampfer, Chlorhydrat und anderen Verbindungen.

Jawein.

**Untersuchungen über die Vertheilung der Säuren und der Basen in Lösungen durch die Methode des Gefrierenlassens des Lösungsmittels** von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 96, 560). Verfasser benutzt die Erniedrigung des Gefrierpunkts von Wasser, welches irgend welche Stoffe gelöst enthält, um zu untersuchen, in welcher Weise eine Base sich auf zwei Säuren, oder eine Säure sich auf zwei Basen vertheilt. Wenn z. B. zu einer verdünnten Lösung von Natriumacetat die äquivalente Menge Säure hinzugefügt wird, so werden in der Lösung vorhanden sein  $x \text{ NaCl} + x \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  und  $(1-x) \text{ NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + (1-x) \text{ HCl}$ . Nun aber beträgt die Erniedrigung des Gefrierpunkts einer Lösung von

1 Aeq. = 58.5 g NaCl . .	in 2 L Wasser	— 1.748°
1 » = 60 g C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . .	in 2 L »	— 0.952°
1 » = 82 g NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	in 2 L »	— 1.580°
1 » = 36.5 g HCl . . .	in 2 L »	— 1.956°
1 » NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> u. 1 Aeq. HCl	in 2 L Wasser	2.742°.

Die Gleichung  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{HCl} = x(\text{NaCl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) + (1-x)(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{HCl})$  lautet demnach in Zahlen 2.742 =  $x(1.748 + 0.952) + (1-x)(1.580 + 1.956)$ , folglich  $x = 0.95$ , oder mit anderen Worten: Auf Zusatz der äquivalenten Menge Salzsäure zu Natriumacetatlösung setzen sich 95 pCt um, nur 5 pCt. des Natriumacetats und 5 pCt. der Salzsäure bleiben nebeneinander. Herr Raoult glaubt daraus ableiten zu dürfen, dass sämmtliches Natriumacetat durch die Salzsäure zersetzt wird, und damit einen Beweis zu liefern für die Richtigkeit der Hypothese von Berthelot. Ohne Zahlenangabe wird ferner als sich völlig umsetzend angeführt: Salzsäure und Cyankalium, Salpetersäure und neutrales Natriumtartrat, Natriumhydrat und Salmiak, Natriumhydrat und salzsaures Trimethylamin, dagegen nur partiell (zu  $\frac{4}{5}$ ) sich umsetzend: Schwefelsäure und Kupferchlorid; selbstverständlich sind die Stoffe stets in äquivalenten Mengen in der Lösung vorhanden.

Pinner.

**Ueber die Dampfspannung der Sulphydrate des Aethylamins und des Diäthylamins** von Isambert (*Compt. rend.* 96, 708). In Fortsetzung seiner Studien über die Tension dissociirbarer Verbindungen beim Vorhandensein eines Ueberschusses eines der beiden Bestandtheile hat Verfasser die Sulphydrate des Diäthylamins und des Aethylamins nach dieser Richtung hin untersucht. Leitet man Schwefelwasserstoff in Diäthylamin, so scheidet sich sofort weisses krystallinisches Sulphydrat ab. Die Tension des reinen Sulphydrats beträgt bei 10° 150 mm, die des Diäthylamins 120 mm. Wird nun der Versuch in der Barometerröhre ausgeführt, so bleibt die Tension 120 mm, so lange noch flüssiges Diäthylamin vorhanden ist. Ganz anders ist das Resultat beim Aethylamin. Beim Einleiten von Schwefelwasser-

stoff wird dieser absorbiert, ohne dass Krystalle sich ausscheiden, zugleich vermindert sich die Tension des Aethylamins, die bei 13° 615 mm beträgt, schnell, um schliesslich fast bis zur Tension des Sulphydrats (bei 13° 48 mm) zu sinken.

Pinner.

**Ueber die Volumänderung bei der Mischung von Salzlösungen** von W. W. J. Nicol (*Journ. Chem. Soc.*, 1883, 135—140). Verfasser unternahm sehr genaue Bestimmungen der Volumänderungen, welche bei der Mischung von Salzlösungen eintreten. Aus seinen Versuchen, bei welchen er die Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium, Kaliumnitrat und Chlornatrium, Natriumnitrat und Chlorkalium, sowie der Sulfate von Kupfer und Kali mischte, zieht er den Schluss: 1) dass, wenn zwei Salzlösungen, welche doppelter Zersetzung unfähig sind, gemischt werden, eine Volumänderung stattfindet, bedingt durch die verschiedene Affinität der beiden Salze zu Wasser; 2) dass doppelte Zersetzung in Lösung stattfindet und dass die Volumänderung dafür Anzeichen und Maass ist.

Schertel.

**Neuer und verbesserter Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes** von W. W. Nicol (*Chem. News* 47, 85). Eine Modifikation des von H. Sprengel (*Zeitschr. anal. Chem.* 13, 162) beschriebenen Apparates zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und die Anpassung desselben zur Ermittlung des Volumgewichtes fester Körper bildet den Gegenstand der Abhandlung, zu deren Verständniss die dem Originale beigegebene Zeichnung nothwendig ist.

Schertel.

**Ein modificirter Liebig'scher Kühler** von W. A. Shenstone (*Journ. Chem. Soc.* 1883, 123—125). Die Abänderung bewirkt, dass der Kühler ohne Veränderung der Stellung oder Verbindung sowohl als Rückflusskühler, als auch zur Destillation verwendet werden kann. Es muss jedoch auf die dem Originale beigegebene Zeichnung verwiesen werden.

Schertel.

**Ueber die Einwirkung des Chlors auf gewisse Metalle** von Richard Cowper (*Journ. Chem. Soc.* 1883, 153—155). Wanklyn hat beobachtet, dass trockenes Chlor auf metallisches Natrium, selbst wenn dieses über den Schmelzpunkt erhitzt ist, nicht einzuwirken vermöge. Verfasser fand, dass Chlor, welches eine Reihe von Chlorcalciumröhren durchstrichen hatte, auch Rauschgold — bei mehrmonatlicher Berührung im geschlossenen Rohre — Zink in Blattform und Magnesiumdraht nicht angreife. Wismuth wird nur oberflächlich, Blattsilber sehr langsam in Chlorid umgewandelt; dagegen verbrennen Zinnfolie, gepulvertes Antimon und Arsen unter Feuererscheinung. Quecksilber verhält sich gegen trockenes Chlor ebenso wie gegen feuchtes. Kalium bedeckt sich im Strome des kalten getrockneten Chlorgases mit einem Ueberzuge von purpurfarbigem Subchlorid; weit über den

Schmelzpunkt erhitzt, beginnt es zu brennen. (Vergleiche auch: Merz und Weith, *diese Berichte* VI, 1518.) Schertel.

Ueber das Absorptionsspectrum einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff von Abney und Festing (*Chem. News* 47, 63). Schertel.

Ueber das Volumgewicht der höchst concentrirten Schwefelsäuren von G. Lunge und P. Naef (*Chem. Industrie* 1883, 37—42). Die über diesen Gegenstand erschienenen neueren Arbeiten von F. Kohlrausch (*Pogg. Ann., Ergänzungsband* 8, 675), W. Kohlrausch (*Pogg. Ann., N. F.*, 17, 69, *diese Berichte* XV, 2351), Schertel (*diese Berichte* XV, 2734) und Cl. Winkler (*Maassanalyse*, Freiberg 1882, 93) haben gut übereinstimmende Werthe nicht ergeben, weshalb die Verfasser eine neue Bestimmungsreihe unter sorgfältigster Beobachtung aller Cautelen ausgeführt haben. Das Maximum der Dichtigkeit wurde bei einem Gehalte von 97.7 pCt.  $H_2SO_4$  — dieses in Uebereinstimmung mit F. und W. Kohlrausch —, das Minimum bei Monohydrat gefunden. Der Ausdehnungscoefficient wurde, übereinstimmend mit Bineau, Kolb und Schertel = 0.0010 ermittelt (W. Kohlrausch: 0.00055). Aus den Resultaten ergibt sich die folgende Tabelle der Volumgewichte der höchst concentrirten Schwefelsäuren für die Temperatur von  $15^0$  (auf Wasser von  $4^0$  und luftleeren Raum reducirt):

Procente $H_2SO_4$	Reine Säure Spec. Gew.
90	1.8185
*90.20	1.8195
91	1.8241
*91.48	1.8271
92	1.8294
*92.83	1.8334
93	1.8339
94	1.8372
*94.84	1.8387
95	1.8390
*95.97	1.8406
96	1.8406
97	1.8410
*97.70	1.8413
98	1.8412
*98.39	1.8406
*98.66	1.8409
99	1.8403
*99.47	1.8395
*100.00	1.8384
*100.35	1.8411

Die mit \* bezeichneten Zahlen sind direkt beobachtet. Das mit grosser Sorgfalt dargestellte Monohydrat war ein prachtvoll krystallisierender Körper, der beim Ausgiessen bereits bei einer Temperatur von 18—20° schwach, aber deutlich rauchte. Durch Eindampfen im Vacuum konnte keine höhere Concentration als 98.6 pCt.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , erreicht werden. (Vergl. Dittmar, *Zeitschr. f. Chemie*, N. F., VI, 1 und Pfaundler, *ebendasselbst*, VI, 66). Die durch Eindampfen concentrirte Säure zeigte kein wesentlich verschiedenes Volumgewicht gegenüber einer aus schwächerer und anhydridhaltiger Säure dargestellten Mischung von gleicher Stärke — 1.8406 für 98.39 pCt. gemischte, und 1.8409 für 98.66 pCt. durch Eindampfen concentrirte Säure; siehe Tabelle. Die aus Schwefelkies dargestellten Säuren des Handels zeigen, namentlich in Folge des Arsengehaltes ein nicht unbedeutend höheres Volumgewicht (bis + 0.005) als die reinen Säuren von gleichem Gehalte.

Schertel.

**Ueber phosphorsaure Doppelsalze des Baryums mit Kalium und Natrium** von A. de Schulten (*Compt. rend.* 96, 706). Verfasser hat durch Auflösen von Baryumhydrat in kochender Kaliumsilicatlösung und Zusatz einer Lösung von Kaliumphosphat in Kaliumsylicat das Doppelsalz  $\text{KBaPO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  in cubischen Krystallen erhalten. In entsprechender Weise wurde dann mit Hilfe von Natriumsilicat das Natriumsalz  $\text{NaBaPO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  in regulären Tetraëdern dargestellt. Beide Salze enthielten etwas Kieselsäure (1—2 pCt.), die bei der Berechnung der Analyse nicht berücksichtigt wurden. Pinner.

**Ueber selenigsaures Chromoxyd** von Ch. Taquet (*Compt. rend.* 96, 707). Durch Versetzen einer Chromchloridlösung mit selenigsaurem Kalium hat Verfasser das Salz  $\text{Cr}_2(\text{SeO}_3)_3$  als blassgrünen, sehr wenig in Wasser löslichen Niederschlag erhalten. Derselbe löst sich in heisser concentrirter Salzsäure und ein wenig in heisser über-schüssiger seleniger Säure.

Pinner.

**Ueber das allotropische Arsen** von R. Engel (*Compt. rend.* 96, 497). Verfasser hat gefunden, dass alles auf nassem Wege durch Reduktion aus seinen Verbindungen abgeschiedene Arsen amorph ist mit dem specifischen Gewicht 4.6—4.7 und ebenso wie das bei der Sublimation neben dem krystallisirten Arsen (spec. Gew. 5.7) sich bildende amorphe Metalloid bei 360° in diese schwerere Modifikation übergeht. Die von Bettendorff angenommenen zwei weiteren Modifikationen des Arsens, welche bei der Sublimation an den kältesten Theilen des Apparats sich absetzen, die gelbe und die graue hält Verfasser identisch mit der amorphen Modifikation.

Pinner.

**Ueber ammoniakalische Bromide und über Oxybromide des Zinks** von G. André (*Compt. rend.* 96, 703). Beim Auflösen von gefälltem Zinkoxydhydrat in 33 procentiger kochender Bromammonium-



lösung und Erkaltenlassen der Lösung scheidet sich das Salz  $3\text{ZnBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in weissen, warzenförmigen Krystallen aus. Dasselbe wird durch Wasser leicht zersetzt. Erhitzt man das Salz in geschlossenem Gefäss mit Wasser auf  $200^\circ$ , so bedecken sich die Wände des Gefässes mit sehr glänzenden leichten Schuppen, welche die Zusammensetzung  $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  besitzen. Beim Auflösen von Bromzink in heissem Ammoniak und Erkaltenlassen der Lösung soll nach Verfasser nicht, wie Rammelsberg (*Pogg. Ann.* 55, 240) angiebt, ein wasserfreies Salz, sondern die Verbindung  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entstehen. Dagegen soll beim Auflösen von Bromzink in kaltem Ammoniak und Verdunstenlassen der Lösung die Verbindung  $3\text{ZnBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sich bilden. Endlich erhält man beim Durchleiten von Ammoniakgas durch eine concentrirte Bromzinklösung, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat, beim Verdunsten der Lösung die Verbindung  $3\text{ZnBr}_2 \cdot 10\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Alle diese Verbindungen werden durch Wasser leicht zersetzt. Löst man Bromzink in sehr stark gekühltem Ammoniak und leitet man durch die Lösung Ammoniakgas, bis ein krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge sich gebildet hat, so erhält man durch schwaches Erwärmen, bis der Niederschlag sich gelöst hat und Wiederabkühlen die Verbindung  $2\text{ZnBr}_2 \cdot 10\text{NH}_3$  in glänzenden Krystallen, die an der Luft sehr schnell ihren Glanz verlieren und stark nach Ammoniak riechen.

Erhitzt man Zinkoxyd mit einer concentrirten Bromzinklösung, so scheidet sich beim Erkalten das Oxybromid  $\text{ZnBr}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Erhitzt man Bromzink mit Zinkoxyd und setzt man Bromammonium bis zur klaren Lösung hinzu, so scheidet sich die Verbindung  $\text{ZnBr}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ab, die anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen in die Verbindung  $\text{ZnBr}_2 \cdot 6\text{ZnO} \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  übergeht. Doch enthalten beide Verbindungen etwas Ammoniak. Durch Erhitzen von Bromzink mit Zinkoxyd auf  $200^\circ$  entsteht die Verbindung  $\text{ZnBr}_2 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Pinner.

**Ueber einige Fluorverbindungen des Urans** von Arthur Smithells (*Journ. Chem. Soc.* 1883, 125—35). Die Reaktion von Flusssäure auf das grüne Uranoxydoxydul ist nach Berzelius von Carrington Bolton (*Zeitschr. f. Chemie* [2] 2, 353) und neuerlich von Ditte (*diese Berichte* XIII, 1977) mit sehr abweichenden Resultaten studirt worden. Der Verfasser bestätigt die Angaben von Bolton, dass das als Produkt der Einwirkung entstehende voluminöse grüne Pulver Uranfluorid  $\text{UF}_4$  (nicht Uranylfluorid nach Ditte) sei. Wird dasselbe im bedeckten Tiegel erhitzt, so erhält man, wie bereits Ditte beobachtet hat, ein weisses, voluminöses Sublimat, das zur Vermeidung von Zersetzung von Zeit zu Zeit entfernt werden muss, nachdem man den Tiegel hat erkalten lassen. Die Verbindung, welcher meist einige

sehr kleine Krystalle von Uranoxydul beigemischt sind, zeigte die Zusammensetzung  $\text{UO}_2\text{F}_2$  und wird vom Verfasser als  $\alpha$ -Uranoxyfluorid bezeichnet. (Ditte hatte dem Sublimate die Formel  $\text{UOF}_4$  zugeschrieben.) Dasselbe ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich mit gelber Farbe und wird durch Erhitzen an der Luft in das grüne Oxyd verwandelt. Wird eine Lösung von neutralem und saurem Fluorkalium im Ueberschuss zu dem gelösten  $\alpha$ -Uranoxyfluorid gegeben und die Mischung bei gelinder Wärme verdunstet, so erhält man Krystalle des Doppelsalzes  $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{KF}$  (Bolton, a. a. O.). — Wird die gelbe Lösung, welche bei Behandlung des grünen Oxydes mit Flusssäure entsteht, eingedampft, so bleibt eine lichtgelbe, seifenartige Masse, die Verfasser nur einmal in einem halbkristallinen Zustand — Schüppchen von Perlmutterglanz — erhalten konnte. Die bei der Analyse gewonnenen Zahlen schliessen die von Ditte dem Körper zugeschriebene Zusammensetzung  $\text{UF}_6 \cdot 8\text{HF}$  völlig aus, und kommen nahe mit der Formel  $\text{UO}_2\text{F}_2$  überein. Verfasser bezeichnet die aus Lösungen abgetrennte Verbindung als  $\beta$ -Uranoxyfluorid, unter Hinweis darauf, dass auch das Molybdänoxychlorid in zwei isomeren Formen existire. — Durch Schmelzen des grünen Uranoxydoxyduls  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit einem Alkali-fluorid behauptet Ditte eine Reihe unlöslicher krystallischer Salze von der allgemeinen Formel  $\text{UO}_2\text{F}_2, 4\text{MF}$  erhalten zu haben (*diese Berichte* XIII, 1978). Bei genauer Beobachtung der von Ditte gegebenen Vorschriften wurden zwar Körper von demselben Ansehen erhalten, welche aber nur 0.1—0.2 pCt. Fluor enthielten und wahrscheinlich mit den von Zimmermann (*diese Berichte* XIV, 440) beschriebenen Diuranatin identisch waren. Auch die durch Schmelzen von Uranoxydoxydul mit Fluorwasserstofffluoralkalien von Ditte angeblich erhaltenen Salze  $\text{UOF}_4, 4\text{MF}, x\text{H}_2\text{O}$  konnten vom Verfasser nicht dargestellt werden. Wird die Masse sofort nach dem Schmelzen mit Wasser behandelt, so resultirt eine gelbe Lösung von  $\text{UO}_2\text{F}_2, 3\text{KF}$  und als Rückstand bleibt grünes Uranofluorid; ist durch fortgesetztes Schmelzen die Masse blassgelb geworden, so ist sie in Wasser vollkommen löslich, durch weiteres Erhitzen entstehen die erwähnten Diurane.

Schertel.

**Ueber die Darstellung einiger krystallisirter zinn-saurer Salze** von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 701). Eine Lösung von Kaliumstannat giebt mit überschüssiger Chlorcalciumlösung einen weissen gelatinösen Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit in kleine durchsichtige, farblose, anscheinend cubische Krystalle der Zusammensetzung  $\text{CaSnO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  unwandelt. Dieselbe Verbindung erhält man wasserfrei durch mehrstündiges Erhitzen von Zinnoxid mit Chlorcalcium und etwas Kalk zur hellen Rothgluth und Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser und sehr verdünnter Salzsäure in

durchsichtigen Blättchen oder kleinen Würfeln. Ohne Kalkzusatz kann dieses Salz nicht gewonnen werden. — In Strontianlösungen erzeugt Kaliumstannat einen gelatinösen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich in glänzende, farnkrautartig verwachsene Blättchen von der Zusammensetzung  $2\text{SnO}_2 \cdot 3\text{SrO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  unwandelt. In gleicher Weise verwandelt sich der in Barytlösungen erzeugte Niederschlag schon nach einigen Stunden in perlmutterglänzende Blättchen von der Zusammensetzung  $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{BaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Fügt man zu einer ammoniakalischen Nickelsalzlösung Kaliumstannat bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, so scheidet sich beim ruhigen Stehen das Nickelsalz  $\text{NiSnO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in durchsichtigen, hellgrünen, würfelförmlichen Kryställchen aus. Das in gleicher Weise entstehende Kobaltsalz  $\text{CoSnO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist rosafarben, das Zinksalz  $2\text{SnO}_2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  farblos, das Silbersalz  $\text{Ag}_2\text{SnO}_3$  ist gegen Hitze sehr beständig. Endlich geht das in gleicher Weise gewonnene hellblaue Kupfersalz  $\text{CuSnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  beim Verweilen in der ammoniakalischen Mutterlauge in das tiefblaue Salz  $\text{CuSnO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  über, das seinerseits an Wasser sein Ammoniak allmählich wieder abgibt.

Pinner.

**Ueber die Darstellung von gebromten Apatiten und Wagneriten** von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 575). Durch Zusammenschmelzen von Calciumphosphat mit Kochsalz hat Verfasser früher (vergl. *diese Berichte* XV, 1750) je nach den Mengenverhältnissen Apatit,  $3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$ , oder Wagnerit,  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$ , in krystallisiertem Zustande darzustellen vermocht. Nach denselben Methoden hat er jetzt analoge Verbindungen, die statt des Chlors Brom und statt Phosphor Arsen oder Vanadin enthalten, gewonnen. Hält man eine Mischung von Calciumphosphat und Bromnatrium eine Stunde bei der Schmelztemperatur des letzteren, so bilden sich durchsichtige hexagonale Prismen von gebromtem Apatit,  $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaBr}_2$ . Wagnerit lässt sich auf diesem Wege nicht darstellen, man erhält ihn in langen, feinen, glänzenden Nadeln, wenn man phosphorsauren Kalk in kleiner Menge mit reinem Bromcalcium zusammenschmilzt. Ersetzt man den phosphorsauren Kalk durch arsensauren Kalk, so erhält man beim Zusammenschmelzen desselben mit Bromnatrium die dem Apatit entsprechende Verbindung  $3\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaBr}_2$  in glänzenden hexagonalen Prismen, beim Zusammenschmelzen mit sehr vielem Bromcalcium die dem Wagnerit entsprechende Verbindung  $\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaBr}_2$ , alsdann jedoch fast stets mit der vorhergehenden Verbindung vermischt. Vanadinsaurer Kalk giebt beim Schmelzen mit Bromnatrium den Vanadin-Apatit, mit vielem Bromcalcium den Vanadin-Wagnerit; nur darf beim Vanadin das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil leicht Reduktion und Schwarzfärbung der Krystalle eintritt.

Pinner.

Zwei neue Mineralien des Aluminiums, **Evigtokit** und **Liskeardit** von Walther Flight (*Journ. Chem. Soc.* 1883, 140). Evigtokit vom Kryolithlager in Grönland ist ein Aggregat kleiner, weisser, durchscheinender Krystalle, welche nach jeder Richtung durcheinander gebettet sind, ohne begleitende Mineralien. Die Analyse führt zu der Formel  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 2\text{CaF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . — Liskeardit von Chyandour, Cornwall, in Schichten von  $\frac{1}{4}$  Zoll Stärke, weisser Farbe und faseriger Struktur vorkommend, ergab nach einer Analyse des Verfassers Zahlen, welche der Formel  $\text{R}_22\text{AsO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (worin R Aluminium und in geringerem Betrage Eisen bedeutet) ungefähr genügen.

Schertel.

### Organische Chemie.

Ueber die Bedingungen der Umwandlung des primären Propylradikals in das sekundäre von G. Gustavson (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 61). Die Umwandlung des primären Propylbromürs in das sekundäre unter dem Einflusse des Bromaluminiums geht schon bei Zimmertemperatur vor sich. Zur vollständigen Umwandlung genügt eine 4procentige Lösung von Bromaluminium in dem primären Propylbromür einen Tag lang stehen zu lassen oder eine 10procentige Lösung 5 Minuten lang zu kochen. Wird aber eine einprocentige Lösung einen Tag über bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so geht nur ein Theil des Bromürs in das sekundäre über. Die Umwandlung wird also durch die Temperatur und Quantität der reagirenden Verbindungen beeinflusst. Parallel mit der Umwandlung geht aber auch noch zwischen dem Bromaluminium und dem Propylbromür eine Einwirkung vor sich, die sich durch das Ausscheiden von Bromwasserstoff und von Grenzkohlenwasserstoffen und durch das Verringern der Bromürmenge offenbart. Bringt man z. B. eine 12procentige Lösung von Bromaluminium in dem Bromür in ein zugeschmolzenes Glasrohr, so kann man am folgenden Tage im Rohre zwei Schichten wahrnehmen: eine obere aus dem sekundären Bromür bestehende, deren Volum beim Oeffnen des Rohres merklich abnimmt, und eine untere, die eine Verbindung von Bromaluminium mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen darstellt. Um zu entscheiden, ob die Umwandlung des Propylbromürs nur in Gegenwart von freiem Bromaluminium vor sich geht, wurde die in der eben erwähnten unteren Schicht erhaltene Verbindung (4.2 g), nachdem sie von freiem Aluminiumbromid durch Waschen mit Petroleumäther befreit und letzterer durch einen Kohlensäurestrom entfernt worden war, mit 12 g des

primären Propylbromürs in ein zugeschmolzenes Rohr gebracht. Beim Oeffnen desselben am folgenden Tage entwichen Bromwasserstoff und Kohlenwasserstoffe und man erhielt 8—9 g des sekundären Propylbromürs und ausserdem weit über 100<sup>0</sup> siedende Kohlenwasserstoffe. Dasselbe Resultat ergab ein zweiter mit 3.1 g der Verbindung  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8$  und 12 g des primären Propylbromürs angestellter Versuch. Die Umwandlung des primären Bromürs geht also während der Reaktion des Bromürs auf die Verbindung des Bromaluminiums mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe, auch ohne Gegenwart von freiem Aluminiumbromid, vor sich. Danach war nun a priori zu erwarten, dass die Umwandlung des Bromürs auch dann vor sich gehen müsste, wenn Verbindungen des Aluminiumbromids mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zugegen sind. Diese Erwartung fand aber, wie folgende Versuche zeigen, keine Bestätigung. Es wurden 80 g des primären Propylbromürs allmählich zu einer Lösung von 20 g Aluminiumbromid in 70 g Toluol zugegossen. Schon die ersten Tropfen veranlassten eine Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten und beim Schütteln begann eine reichliche Bromwasserstoffausscheidung. Als nun nach Ablauf von 3 Stunden das Gemisch in Wasser gegossen und das aufschwimmende Oel fraktionirt wurde, erhielt man 17 g des primären Propylbromürs zurück. Unverändertes Propylbromür wurde auch erhalten bei, einen Tag lang währendem, Stehenlassen von 1.6 g der reinen Verbindung  $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$  mit 10 g des primären Propylbromürs in einem zugeschmolzenen Rohre und bei der gleichen Behandlung von 2 g  $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$  mit 13 g des Bromürs. Wenn das primäre Propylbromür also an der synthetischen Reaktion nicht Theil nimmt, so erleidet es auch keine Umwandlung. Zieht man hierbei noch die gleichfalls von Gustavson beobachtete Thatsache der Entstehung des Isopropylbenzols aus dem primären Propylbromür, Benzol und Aluminiumbromid in Betracht, so kommt man zum Schluss, dass die Umwandlung des primären Propylradikals in das sekundäre gerade während des Verlaufs der Reaktion stattfindet. Die angeführten Versuche bestätigen ausserdem die schon früher von Gustavson vorgeschlagene Erklärung, dass die einzige bedingende Ursache der in Gegenwart von Brom- oder Chloraluminium vor sich gehenden Reaktionen — wie es bei der Synthese der Kohlenwasserstoffe nach der Methode von Friedel und Crafts der Fall ist — die immer entstehenden Verbindungen von Chlor- oder Bromaluminium mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sind.

Juwein.

**Zur Frage über die Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe** von J. Kissel (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 90). Die Erforschung der bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erwärmen durch Natriumamalgam bewirkten Reduktion alkalischer Lösungen des

Nitroäthans sich vorbehaltend, untersuchte Verfasser zuerst, wie diese Reaktion unter Abkühlung verläuft. In einen Schnee oder Eis enthaltenden Kolben wurden zuerst 5 g Nitroäthan und dann 10 ccm einer KalilaugeLösung, 100 g 4 procentigen Natriumamalgams und 200 ccm Wasser gebracht, worauf das ganze in eine Kältemischung oder Schnee gestellt wurde. Nach 24 Stunden wurde der Inhalt des Kolbens filtrirt und mit abgekühlter, schwacher Schwefelsäure zersetzt. Dabei entwichen Kohlensäure und Stickstoff, während die Flüssigkeit sich blau färbte. Aether entzog letzterer feine, nadelförmige Krystalle von gelblicher Farbe, die aus Chloroform umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute dieser Krystalle betrug nur 6 pCt. des angewandten Nitroäthans. Dieselben schmolzen bei  $75^{\circ}$  und zeigten die Zusammensetzung der Aethylnitrolsäure,  $C_2H_4N_2O_3$ , stellten aber eine der letzteren isomere Säure dar, denn beim Versetzen mit Alkalien nahmen sie nicht die für die Nitrolsäuren charakteristische rothe Färbung an, sondern gaben feste Salze. Das Vorhandensein einer isomeren Aethylnitrolsäure lässt sich nur dann erklären, wenn man annimmt, das letztere die Nitrosoacethydroxamsäure,  $CH_3CO.(NO)N(HO)$ , ist (*diese Berichte* XV, 1575). Zieht man zugleich die Untersuchungen von Lossen in Betracht, so wird der neuen isomeren Säure, da sie aus demselben Nitroäthan wie die Aethylnitrolsäure entsteht, entweder die Formel  $CH_3CO.N(NO)(HO)$  oder  $CH_3CO.NH[(NO)O]$  zukommen. Das genau in derselben Weise wie das Nitroäthan behandelte sekundäre Nitropropan gab das Pseudonitrol von V. Meyer, jedoch mit dem Schmelzpunkte  $68^{\circ}$  und nicht  $81^{\circ}$ . Die Ausbeute erreichte nur 2 pCt. des benutzten Pseudonitropropan.

Jawein.

**Untersuchung der zwischen  $165-185^{\circ}$  überdestillirenden Substanz, die als Nebenprodukt bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols erhalten wird,** von W. Diëw (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 113). Zur Feststellung der Natur des sich bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols beständig bildenden Nebenproduktes, das grösstentheils zwischen  $165-185^{\circ}$  überdestillirt, wurde dasselbe zuerst einer wiederholten fraktionirten Destillation unterworfen und dann erst die zwischen  $174-176^{\circ}$  und zwischen  $176-177^{\circ}$  und weiterhin noch die bei  $175-176^{\circ}$  und bei  $170^{\circ}$  siedenden Fraktionen analysirt. Die erhaltenen Resultate führten im Verein mit nach V. Meyer ausgeführten Dampfdichtebestimmungen zu der Formel  $C_9H_{18}O$ . Aus dem Lichtbrechungsvermögen der Substanz musste auf das Vorhandensein einer Doppelbindung in derselben geschlossen werden. Brom wurde von der ätherischen Lösung der Substanz sehr energisch absorbirt, doch gaben Brombestimmungen keine mit der Formel  $C_9H_{18}OBr_2$  gut übereinstimmende Zahlen, was sich wohl durch die leichte Zersetzbarkeit des entstandenen Bromürs

erklären lässt. Beim Einwirken von Phosphorpentachlorid wurde eine ölige bei 175—185° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $C_9H_{17}Cl$  erhalten, was, trotzdem eine vollkommene Reinigung des Chlorids nicht gelang, zu der Annahme zwingt, dass die fragliche Substanz eine Hydroxylgruppe enthält. Diesem widersprechen aber wieder die negativen Resultate, die bei den zur Darstellung des Essigesters  $C_9H_{17}(C_2H_3O)O$  angestellten Versuchen erhalten wurden. Die aus der Substanz durch Erwärmen derselben mit Essigsäureanhydrid erhaltene, bei 180—195° siedende Flüssigkeit war aber jedenfalls weder Valeron (*diese Berichte* V, 600), noch der Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols, was durch Vergleichen mit diesen beiden zu dem Zwecke bereiteten Körpern bewiesen wurde. Nicht entscheidende Resultate wurden auch bei der sowohl mittelst Chamäleonlösung, als auch Chromsäuregemisch ausgeführten Oxydation erhalten. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Substanz  $C_9H_{18}O$  beim Einwirken von Isopropyljodid und Zink auf Aceton entstanden sein konnte, führte Verfasser diese Reaktion aus, erhielt aber dabei hauptsächlich Mesityloxyd. Keine Spur der fraglichen Verbindung entstand auch bei der Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Mesityloxyd. Wohl aber wurde die erwartete Substanz beim Einwirken eines Gemisches von Allyljodid mit Isopropyljodid in Gegenwart von Zink auf Aceton zugleich mit dem Allyldimethylcarbinol erhalten. Dieselbe entstand auch beim Zugießen eines Gemisches von Allyldimethylcarbinol (30 g) mit Isopropyljodid (50 g) zu frisch ausgeglühtem Zink. Aus dem Mitgetheilten folgt also, dass die Substanz, deren Natur festgestellt werden sollte, ein ungesättigter, einwerthiger Alkohol von der Formel  $C_9H_{18}O$  ist, der beim Einwirken von Isopropyljodid in Gegenwart von Zink auf das Allyldimethylcarbinol, wahrscheinlich der Gleichung  $2C_6H_{12}O + 2C_3H_7J + Zn = 2C_9H_{18}O + ZnJ_2 + H_2$  entsprechend, entsteht.

Jawein.

**Ueber das Rhodanpropimin** von J. Tscherniak und T. H. Norton (*Compt. rend.* 96, 494) ist von den Verfassern in *diesen Berichten* (XVI, 345) mitgetheilt.

Pinner.

**Untersuchungen über die Einwirkung von Zinkäthyl auf die Amine und Phosphine. Neue Methode zur Charakterisirung dieser Körper** von H. Gal (*Compt. rend.* 96, 578). Frankland hat zuerst beobachtet, dass Zinkäthyl auf Anilin im Sinne folgender Gleichung:  $2C_6H_5NH_2 + (C_2H_5)_2Zn = (C_6H_5NH)_2Zn + 2C_2H_6$  einwirke. Später haben Drechsel und Finkelstein (*diese Berichte* IV, 352) analoge Einwirkung des Zinkäthyls auf Phosphorwasserstoff nachgewiesen. Nach Verfasser ist nun diese Reaktion auf Amine und Phosphine mit Ausnahme der tertiären Basen, auf welche Zinkäthyl gar nicht reagirt, ganz allgemein, und da sie in heftiger Weise und

unter Gasentwicklung, ( $C_2H_6$ ), sich vollzieht, so schlägt Verfasser das Zinkäthyl als Reagens zur Unterscheidung von tertiären Basen von den primären und sekundären vor. Was die Pflanzenalkaloide betrifft, so sind die sauerstofffreien ohne Wirkung auf Zinkäthyl, die meisten sauerstoffhaltigen aber liefern damit durch Wasser leicht zersetzbare Zinkverbindungen.

Pinner.

**Ueber die Zersetzungsprodukte des  $\alpha$ -Fluorborsäureacetons durch Wasser** von Fr. Landolf (*Compt. rend.* 96, 580). Das vom Verfasser früher beschriebene sogenannte  $\alpha$ -Fluorborsäureaceton, welches die Zusammensetzung  $C_3H_6O \cdot B_4O_4Fl_3H_3$  besitzen soll (vergl. *diese Berichte* XII, 1580), wird durch Wasser sofort in Borsäure und in zwei Verbindungen zerlegt, von denen die eine flüssig, die andere gasförmig ist, beide leicht löslich in Wasser und von angenehmem Geruch. Die flüssige Verbindung ist  $C_3H_6O \cdot HF$  zusammengesetzt und siedet bei  $55^\circ$ , während die gasförmige  $C_3H_6O \cdot 2HF$  sein soll, obwohl ihre Dampfdichte halb so gross ist, als die Formel verlangt und nach Ansicht des Verfassers ein Kohlenstoffatom als sechswerthig angenommen werden musste. Diese Substanz verdichtet sich in einer Kältemischung und kocht bei  $-15^\circ$  bis  $-12^\circ$ . Beide Verbindungen bewirken starke Nervenreizung, deutliche Fiebererscheinungen, vermehrte Speichelabsonderung und greifen das Zahnfleisch heftig an.

Pinner.

**Ueber das Sulfoeyanaceton** von J. Tscherniak und R. Hellon (*Compt. rend.* 96, 587) ist von den Verfassern in *diesen Berichten* bereits mitgetheilt.

Pinner.

**Ueber die Neutralisation der Glycolsäure durch Basen** von de Forcrand (*Compt. rend.* 96, 582). Verfasser hat die Wärmetönung bei der Neutralisation der Glycolsäure durch verschiedene Basen bestimmt. Die Wärmetönung beim Auflösen der Säure in circa  $400 H_2O$  ist  $= -2.76$  Cal. bei  $8-10^\circ$ . Bei der Neutralisation werden folgende Wärmemengen entwickelt:

$C_2H_4O_3$ gelöst + KHO	gelöst = 13.74 Cal.
» » + NaHO	» = 13.60 »
» » + $NH_3$	» = 12.23 »
» » + $\frac{1}{2}Ba(OH)_2$	» = 13.90 »
» » + $\frac{1}{2}Sr(OH)_2$	» = 14.00 »
» » + $\frac{1}{2}Ca(OH)_2$	» = 13.90 »
» » + $\frac{1}{2}PbO$ fest	= 7.55 »
» » + $\frac{1}{2}MgO$	» = 13.71 »
» » + $\frac{1}{2}CuO$	» = 7.61 »
» » + $\frac{1}{2}ZnO$	» = 10.70 »

Pinner.



**Ueber die von Glycolsäure gebildeten Salze** von de Forcrand (*Compt. rend.* 96, 710). Verfasser zieht aus einer Reihe von Bestimmungen der Wärmetönung des glycolsauren Natriums auf Zusatz überschüssiger Säure und überschüssiger Basis den Schluss, dass die Glycolsäure ausser den neutralen, durch Verdünnung mit Wasser nicht zersetzbaren Salzen noch saure und basische Salze zu liefern vermag, die durch viel Wasser zersetzt werden.

Pinner.

**Notiz über die trockene Destillation von Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk** von Julian Freydl (*Monatsh. für Chem.* 4, 149—152). Verfasser hat als Produkte der Destillation von Weinsäure mit Kalk, Wasserstoff, Aceton und etwas Benzol, bei der Destillation von Citronensäure mit Kalk, Aceton nachgewiesen.

Pinner.

**Ueber die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen** von Rudolf Andreasch (*Monatsh. für Chem.* 4, 131—148). Durch Oxydation des Sulphydantöins mit Kaliumchlorat und Salzsäure hat Verf. früher (vergl. *diese Berichte* XIII, 1423) eine als Carbamidsulfonessigsäure,  $C_3H_6N_2SO_5$ , bezeichnete Verbindung erhalten, deren Constitution er jetzt definitiv als  $CO \cdot \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH \end{matrix} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$  festgestellt

hat. Beim Kochen mit Barytwasser wird nämlich die Verbindung zerlegt in Harnstoff und in Sulfonessigsäure,  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . — Versuche, die von Salkowski beschriebene Taurocarbaminsäure,

$CO \cdot \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ , durch Oxydation in die Carbamidsulfonessigsäure überzuführen, hatten negatives Resultat. Dagegen gelang es, durch Oxydation des Diphenylhydrosulphydantöins,

$C(NC_6H_5) \cdot \begin{matrix} S \cdot CH_2 \\ | \\ NC_6H_5 \cdot CH_2 \end{matrix}$ , (*diese Berichte* XIV, 1490) das Anhydrid

der Diphenyltaurocarbaminsäure,  $C_{15}H_{14}N_2SO_3$ , zu gewinnen, welches in der Kälte aus dem Reaktionsproduct allmählich vollständig sich abscheidet, aus kochendem Alkohol in farblosen glänzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt, in Wasser, Aether und Chloroform unlöslich ist, bei 186—187° unter Braunfärbung und Zersetzung schmilzt und beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Anilin und Phenylamidoisäthionsäure oder Phenyltaurin,  $C_8H_{11}NSO_3$ , zerlegt wird. Das Baryumsalz dieser Säure,  $(C_8H_{10}NSO_3)_2Ba + 3H_2O$ , bildet zu Warzen vereinigte Blättchen, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind, das Kaliumsalz dünne glänzende Schüppchen. Die freie Säure, das Phenyltaurin,  $NHC_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ , ist leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in farblosen silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei circa 260° und ist

im Gegensatz zum Taurin selbst eine ausgesprochene Säure, welche Carbonate zu zersetzen vermag. — Endlich hat Verf. das Hydrosulf-

hydantoin,  $C(NH) \begin{matrix} \diagup S \cdot CH_2 \\ \diagdown NH \cdot CH_2 \end{matrix}$ , durch Einwirkung von Aethylen-

bromid auf Thioharnstoff darzustellen versucht, um dessen Oxydationsproducte zu studiren, hat jedoch statt dessen stets nur das Bromhydrat des Imidocarbamidothiosäureäthylenäthers,

$C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \text{---} C \begin{matrix} \diagup HN \\ \diagdown H_2N \end{matrix} \cdot 2H \text{ Br}$ , erhalten. Dasselbe krystallisirt

aus heissem Wasser in grossen weissen Prismen, die dem Thioharnstoff sehr ähnlich sehen und leicht in Wasser, weniger in Weingeist sich lösen. Mit Kalilauge giebt das Salz einen weissen Niederschlag, wahrscheinlich die freie Base, zugleich entwickelt sich aber intensiver Mercaptangeruch. Durch Chlorsilber wird das Salz in das Chlorhydrat übergeführt. Mit der berechneten Menge Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt, liefert es Harnstoff und Aethylendisulfonsäure. Pinner.

**Oelsaures Uran** wurde von Walter Gibbons (*Pharm. Journ. u. Trans.* 1883, 737) bereitet, indem er reine Oelsäure mit dem etwa doppelten Gewicht Uranoxyd vermischt in einer Wasserstoffatmosphäre stehen liess, in welcher die anfangs halbflüssige Masse nach 12 Stunden erstarrte: nach 6 Tagen wurde das Product durch Lösen in Aether vom überschüssigen Uranoxyd befreit, aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. Das Salz zeigte die Zusammensetzung  $UO_2 \cdot 2C_{18}H_{33}O_2$ , besitzt das specifische Gewicht 1.13, verändert sich schnell an der Luft, kann aber im Wasserstoffgas aufbewahrt werden, erweicht bei 85° und geht allmählich in eine zähflüssige Masse über, bis die Zersetzungstemperatur erreicht ist. Gabriel.

**Ueber einige neue, zur Rosanilingruppe gehörigen Farbstoffe** von Raphael Meldola (*Chem. News* 47, 133). Durch Erhitzen (10—15 Minuten) von Rosanilinbase mit überschüssigem  $\beta$ -Naphtylamin bis auf eine etwas über dem Schmelzpunkt des letzteren liegende Temperatur unter Zusatz von etwas Benzoë- oder Essigsäure bildet sich unter Ammoniakentwicklung eine blaue Schmelze, aus welcher ein Farbstoff isolirt werden kann, welcher, röthlicher als Triphenylblau, gewiss ein Analogon desselben, ein Trinaphtylrosanilin, darstellt. — Durch Oxydation einer Mischung von 1 Molekül Paratoluidin und 2 Molekülen Diphenylamin mit der berechneten Menge Arsensäure wurde, wie erwartet, ein purpurner Farbstoff mit allen Eigenschaften des Diphenylrosanilins erhalten. Gabriel.

**Ueber die Ursache der sauren Reaction mancher Papierarten** von Haerlin (*Dingler's polyt. Journ.* 247, 382. Vergl. diese

*Berichte XVI*, 568). Verf. bestreitet, dass alle mit Harzleim versehenen Papiere freie Schwefelsäure enthalten. Die Methode der Harzleimung macht vielmehr das Vorkommen freier Schwefelsäure unmöglich, denn das Verfahren besteht darin, dass die Harzseife (Lösung von Harz in Natron) zum Papierbrei gesetzt und mit neutralem Thonerdesulfat auf der Papierfaser ausgefällt wird; der die Leimung bedingende Niederschlag ist Thonerde in Verbindung mit Harz; bei Gegenwart freier Mineralsäure würde nur Harz ausfallen und daher das Papier von durchscheinenden Harztheilchen durchsetzt erscheinen, welche seine Verwendung zum Schreiben und Drucken nicht zulassen würden. Gute Leimung wird also nur mit neutralem Thonerdesulfat erreicht: aber selbst wenn letzteres freie Schwefelsäure enthielt, wird das überschüssige Natron der Harzseife zur Neutralisation der Säure genügen.

Gabriel.

Ueber eine neue Bildungsweise des Amylbenzols von F. W. Dafert (*Monatsh. für Chem.* 4, 153—155). Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzotrichlorid hat Verf. ein Heptylbenzol,  $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_3$ , darzustellen versucht, bei dieser Reaction jedoch, die sehr unregelmässig und unter Explosionen verläuft, lediglich Amylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5)_2$ , erhalten.

Pinner.

Untersuchungen über das Mesitylen von G. Robinet (*Compt. rend.* 96, 500). Beim Einleiten von Chlorgas in Mesitylendampf entstehen, wenn die Temperatur während der Reaction unterhalb  $215^\circ$  bleibt, Mono- und Dichlormesitylen,  $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Cl$  und  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (CH_2Cl)_2$ , von denen das erstere bei  $215-220^\circ$  siedet, an der Luft sich roth färbt und beim Erhitzen im feuchten Zustand unter Salzsäureentwicklung sich zersetzt. Das zweite siedet bei  $260-265^\circ$  und krystallisirt in weissen, bei  $41.5^\circ$  schmelzenden Nadeln oder Blättchen. Beim Einleiten von Brom in Mesitylendampf erhält man am leichtesten Dibrommesitylen,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (CH_2Br)_2$ . Der im Vacuum bei  $178-190^\circ$  siedende Antheil erstarrt leicht zu feinen, weissen, bei  $66.3^\circ$  schmelzenden, leicht in Aether, weniger in Alkohol löslichen Nadeln. Erhitzt man das Monochlormesitylen mit Natriumacetat und Essigsäure auf  $140-150^\circ$ , so entsteht das durch Aether auszuschüttelnde Acetat des Mesitylenalkohols, welches eine im Vacuum bei  $242^\circ$  siedende Flüssigkeit ist. Bei der Oxydation des Acetats und des Chlorürs mit Salpetersäure entsteht anscheinend neben ihrem Aldehyd Mesitylensäure. Erhitzt man das Chlorür mit Cyankalium auf  $120^\circ$  und verseift das entstandene Cyanid mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man Dimethylphenyllessigsäure,  $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot CH_2CO_2H$ , welche in hexagonalen Blättchen krystallisirt, bei  $97^\circ$  schmilzt, sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist und

leicht Salze bildet. — Das Mesitylen vereinigt sich leicht mit Pikrinsäure.

Pinner.

**Ueber das Benzoylmesitylen** von E. Louise (*Compt. rend.* 96, 499). Aus Benzoylchlorid und Mesitylen wurde mittelst der Chloraluminiumreaction das Benzoylmesitylen,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$ , als eine oberhalb  $360^\circ$  siedende, farblose, durchsichtige, bei  $29^\circ$  schmelzende Krystalle bildende, leicht aber in dem Zustande der Ueberschmelzung bleibende Substanz erhalten.

Pinner.

**Ueber die Einwirkung von Chlor auf einige Destillationsprodukte der Naphta** von A. Kurbatow (*Prot. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 129. Vorl. Mitth.). Beim Einwirken von Chlor auf die aus kaukasischer Naphta gewonnene, zwischen  $135$  und  $140^\circ$  siedende Fraktion entsteht eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung  $C_6H_5Cl_3$ , die bei  $218^\circ$  schmilzt. Ausserdem enthält diese Fraktion noch einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_9H_{18}$ . Die Fraktion  $155$ — $160^\circ$  gab beim Chloriren Krystalle des bei  $208^\circ$  schmelzenden Trichlormesitylens, aus dem das freie Mesitylen durch Einwirken von rauchender Schwefelsäure und Zersetzen des Sulfosalzes mittelst Salzsäure bei  $110^\circ$  ausgeschieden wurde. Beim Einwirken eines Gemisches von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure wurde aus dem Mesitylen das Trinitromesitylen mit dem Schmelzpunkte  $232^\circ$  erhalten.

Jawein.

**Ueber ein aromatisches Tribromhydrin** von Alb. Colson (*Compt. rend.* 96, 713). Durch Zusatz von 6 Atomen Brom zu kochendem Mesitylen (1 Mol.), Destillation des entstandenen schwarzen Oels im Vacuum und anhaltendes starkes Abkühlen der bei  $210$ — $220^\circ$  übergegangenen Fraction hat Verf. ein festes Tribromid des Mesitylens,  $C_6H_3(CH_2Br)_3$ , erhalten, welches bei  $94.5^\circ$  schmilzt, sehr schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol (in 1 Th.), ferner in  $\frac{1}{4}$  Th. Benzol und auch in Aether löslich ist und durch anhaltendes Kochen mit Wasser verseift wird. Ausserdem hat Verf. das Monobromid,  $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Br$ , dargestellt, welches bei  $230^\circ$  siedet, weisse, bei  $38.3^\circ$  schmelzende, leicht in Aether und Benzol lösliche Nadeln bildet und leicht verseifbar ist, und das bei  $66^\circ$  schmelzende, jüngst von Robinet beschriebene Dibromid,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (CH_2Br)_2$ .

Pinner.

**Ueber ein neues Glycol der aromatischen Reihe** von G. Rousseau (*Ann. chim. et phys.* 1883 (28), 183—198). Früheren Mittheilungen über einen aus  $\beta$ -Naphtol dargestellten zweiatomigen Alkohol (*diese Berichte* XV, 732) ist noch Folgendes nachzutragen. Das Chlorhydrin oder Bromhydrin des betreffenden Glycols liefert, wenn man es gepulvert in eine Lösung von alkoholischem Ammoniak einträgt, ein Amin,  $C_{22}H_{12}(OH)NH_2$ , welches aus seiner Lösung in heissem Benzol

in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 200° ohne zu schmelzen zer-  
setzt werden. Das chlor- und bromwasserstoffsäure Salz löst sich in  
Alkohol mit rother Farbe. Die Lösung wird beim Kochen farblos und  
beim Erkalten krystallisirt das früher beschriebene Anhydrid,  $C_{22}H_{12}O$ ,  
aus. Neben dem Glycol bildet sich bei der Einwirkung des  
Chloroforms auf das  $\beta$ -Naphтол in geringer Menge ein einatomiger Al-  
kohol. Leichter wird derselbe durch Einwirkung von Reduktionsmitteln  
(überschüssigen Zinkstaub in essigsaurer Lösung) auf Glycolchlorhydrin  
erhalten. Es ist eine in Alkohol, Benzol und Essigsäure wenig lös-  
liche Substanz, welche bei 260° ohne zu schmelzen zersetzt wird und  
mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in geschmolzenen Röhren  
erhitzt in Chlor- resp. Bromverbindungen übergeht, die in ihrer Färbung  
an die entsprechenden Glycolverbindungen erinnern. Wird das Glycol  
bis zu beginnender Rothgluth mit Natronkalk erhitzt, so spaltet sich  
Kohlensäure ab und es bildet sich Isodinaphtyl. Hiernach schreibt der

Verf. dem Glycol die Constitution 
$$\begin{array}{ccc} C_{10}H_6---COH & & \\ | & & \vdots \\ C_{10}H_6---COH & & \end{array}$$
 zu und schliesst

weiter, dass das Isodinaphtyl als ein  $\beta$ - $\beta$ -Derivat, das Dinaphtyl von  
Lossen als ein  $\alpha$ - $\alpha$ -Derivat aufzufassen sei. will.

**Ueber die Zersetzungsprodukte der Salicylsäureanhydride**  
bei der Destillation von Guido Goldschmidt (*Monatsh. für*  
*Chem.* 4, 121—126). Verfasser hat mit negativem Erfolge die von  
Märker durch trockene Destillation von Salicylsäureanhydrid (*Ann.* 124,  
249) und von Kraut durch Destillation von Trisalicylsalicylsäure  
(*Ann.* 150, 1) gewonnene Verbindung,  $C_6H_4O$ , darzustellen gesucht  
und dabei lediglich neben Phenol Carbonyldiphenyloxyd,  $C_{13}H_8O_2$ ,  
vom Schmelzpunkt 172—173° (vergl. *diese Berichte* XIV, 187) erhalten.

Pinner.

**Zur Kenntniss der Destillationsprodukte des paraoxybenzoë-**  
**säuren Kalkes** von Guido Goldschmidt (*Monatsh. für Chem.* 4,  
127—130). Verfasser hat das früher von ihm erwähnte, bei der  
Destillation von paraoxybenzoësaurem Kalk entstehende Nebenprodukt  
(vergl. *diese Berichte* XV, 1081) näher untersucht. Durch Destillation  
mit Wasserdampf und Krystallisation aus Alkohol gereinigt zeigte es  
sich als aus Diphenylenoxyd,  $C_{12}H_8O$  (Schmp. 83—84°), und aus  
Carbonyldiphenyloxyd,  $C_{13}H_8O_2$ , bestehend.

Pinner.

**Ueber eine neue Base der Chinolinreihe** von E. Grimaux  
(*Compt. rend.* 96, 584). Mit Hilfe der von Skraup entdeckten Re-  
aktion hat Verfasser durch Erhitzen von Anilin, Nitrobenzol und Zimmt-  
aldehyd, d. h. Phenylacrolein, auf 170—180° Phenylchinolin,  
 $C_9H_6N.C_6H_5$ , dargestellt. Die beim Erhitzen entstandene schwarze  
Masse wird in Wasser aufgenommen, mit Kalilauge gefällt, der schwarze,

harzige Niederschlag in Aether gelöst und der Rückstand der ätherischen Lösung im Luftstrom bei hoher Temperatur überdestillirt. Das krystallinisch erstarrte Destillat wird mit wenig Aether gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Phenylchinolin krystallisirt in weissen, feinen Nadeln, schmilzt bei  $84^{\circ}$  und ist sehr leicht in Aether, wenig in kaltem, in 3—4 Theilen kochendem Alkohol, wenig in kochendem Petroleumäther löslich. Das Chlorhydrat und das Sulfat, welche durch viel Wasser zersetzt werden, ebenso das Chlorplatinat sind krystallisirbar. Die Ausbeute beträgt 10 pCt. vom verwendeten Anilin.

Pinner.

**Derivate des Strychnins** von Hanriot (*Compt. rend.* 96, 585). Durch Auflösen von (60 g) Strychnin in (300 g) auf  $-10^{\circ}$  abgekühlte, rauchende Salpetersäure, mit der Vorsicht, dass die Reaktionstemperatur nicht über  $-5^{\circ}$  steigt, und Eingiessen der Lösung in (2 L) Wasser, erhält man das salpetersaure Salz eines Dinitrostrychnins als Niederschlag. Das freie Dinitrostrychnin,  $C_{22}H_{20}N_2O_2(NO_2)_2$ , gewinnt man durch Auflösen des salpetersauren Salzes in Wasser und Fällen mit Ammoniak. In Chloroform gelöst krystallisirt es nach Zusatz von Alkohol beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelbbraunen, durchsichtigen Prismen, die in kochendem Wasser und in Alkohol sich lösen und bei  $202^{\circ}$ , ohne zu schmelzen, sich zersetzen. Seine Salze sind wenig in Wasser löslich. Sie lösen sich in concentrirten Säuren und werden durch Wasserzusatz daraus fast vollständig niedergeschlagen, so dass Verfasser diese Eigenschaft als Erkennungsmittel für Strychnin vorschlägt. Das Nitrat krystallisirt in Blättchen, das Chlorhydrat ist eine käsigte Masse. Durch Zinn und Salzsäure wird die Base in Diamidostrychnin,  $C_{20}H_{22}N_2O_2(NH_2)_2$ , übergeführt. Letzteres krystallisirt aus Chloroform in Prismen, beginnt bei  $225^{\circ}$  sich zu zersetzen, ist wenig in Wasser, sehr wenig in Aether, leichter in Alkohol, namentlich in Chloroform löslich und giebt mit Natriumhypochlorit einen grünlichen Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure mit grüner, dann blauer, dann violetter Farbe sich löst. Schwefelsäure und Kaliumbichromat liefert erst auf Zusatz von wenig Wasser Violettfärbung und Eisenchlorid erzeugt beim Kochen Rothfärbung. Das beschriebene Dinitrostrychnin ist verschieden von dem von Claus und Glassner (*diese Berichte* XIV, 773) dargestellten.

Pinner.

**Ueber Colchicin und Colchiceïn** von S. Zeisel (*Monatsh. für Chem.* 4, 162—164) ist eine vorläufige, im Auszuge kaum wiederzugebende Mittheilung, welche namentlich die Reaktionen des Colchiceïns und einer noch nicht näher untersuchten und neben diesem aus Colchicin entstehenden Base, welche Apocolchiceïn genannt wird, enthält.

Pinner.

**Ueber die Oxydation von Kynurin und Kynurensäure** von Michael Kretschy (*Monatsh. für Chem.* 4, 156—161). Kynurin und Kynurensäure liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure,  $C_9H_7NO_5$ . Das Oxydationsprodukt lässt nach genügendem Eindampfen das Kaliumsalz der neuen Säure auskrystallisiren, aus dessen Lösung durch Salzsäure die Säure gefällt wird. Sie krystallisirt mit  $1 H_2O$  in glänzenden, feinen Nadeln, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, löst sich auch in Alkohol und Aether, schmeckt schwach bitter, hinterher schwach brennend, giebt beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk keinen Pyridingeruch, giebt in concentrirter Lösung mit Eisenchlorid einen Niederschlag, in verdünnter Lösung carminrothe Färbung und mit den Schwermetallen fast unlösliche Verbindungen. Beim Erhitzen liefert die Säure bei  $183—185^{\circ}$  ein weisses Sublimat, bei  $188—189^{\circ}$  schäumt sie lebhaft auf, ohne zur klaren Flüssigkeit zu schmelzen. Ihr Silbersalz,  $C_9H_5NO_5Ag_2$ , ist ein gallertartiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag Pinner.

**Beiträge zur Chemie der Nymphaeaceen** von Wilhelm Grüning (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1883, 97—106; 113—120; 129—137; 145—154; 161—170). Die quantitative Untersuchung wurde mit Wurzeln, Rhizomen und Samen der *Nymphaea alba* und mit Rhizomen und Samen von *Nuphar luteum* ausgeführt, welche aus dem nördlichen Livland stammten; das zur Darstellung der Gerbsäuren und Alkaloïde dienende Material war in Kurland gesammelt.

Die ausführlich beschriebene quantitative Untersuchung ergab (siehe umstehende Tabelle Seite 970):

Aus 5 kg Rhizome des *Nuphar luteum* wurde durch Extraktion mit 93grädigem, siedendem Alkohol und weiteres im Original angegebenes Verfahren das Nupharin,  $C_{18}H_{24}N_2O_2$ , gewonnen, eine fast weisse, bröckliche, stark an den Fingern klebende Masse (20 g), welche bei  $40—45^{\circ}$  wieder zusammen backt und bei  $65^{\circ}$  syrupös wird; es löst sich in den üblichen Lösungsmitteln sowie in Säuren und giebt Fällungen mit den üblichen Alkaloïdreagentien. Die Lösung des Nupharins in Säuren schmeckt bitter; in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann auf dem Wasserbade erwärmt, nimmt es eine, auf Wasserzusatz verschwindende Dunkelschwarzgrünfärbung an. Die Lösungen des Alkaloïds in Essig- und in Salzsäure erleiden beim Verdunsten über Schwefelsäure und Kalk tiefergehende Zersetzung. — Aus *Nymphaea alba* liess sich durch Extraktion mit Aether u. s. w. (siehe das Original) ein Alkaloïd isoliren, welches im Verhalten gegen Gruppenreagentien und Lösungsmittel dem Nupharin völlig gleich ist, jedoch mit Schwefelsäure keine Farbenreaktion zeigt, und beim Verdunsten der essig- und salzsauren Lösung unverändert zurückbleibt; mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumchromat färbt es sich roth-

	Nuphar		Nymphaea	
	Rhizomen	Samen	Rhizomen	Wurzeln
Feuchtigkeit . . . . .	10.30	11.31	10.56	6.71
Asche . . . . .	5.19	0.89	5.47	10.07
Fett . . . . .	0.77	0.51	1.49	0.59
In Aether lösliches Harz . . . . .	0.60	2.11	1.55	1.38
In Aether unlösliches Harz und Phlobaphen . . . . .	1.54	1.97	2.52	0.30
Schleim mit wenig Eiweiss . . . . .	1.31	0.26	3.62	6.94
Gerbsäure . . . . .	2.27	6.72	10.04	8.73
Durch Kupferacetat nicht fällbare Säuren . . . . .	0.54	—	0.03	1.00
Glycose . . . . .	5.93	—	6.25	5.62
Saccharose . . . . .	1.21	—	—	—
In Wasser lösliche, nicht direkt bestimmbare Substanzen . . . . .	4.40	1.38	1.92	3.60
Metarabinsäure mit wenig Eiweiss . . . . .	2.50	0.86	3.26	6.11
In verdünnter Natronlauge löslich, durch Alkohol nicht fällbar . . . . .	8.36	0.59	5.80	3.60
Stärke . . . . .	18.70	44.00	20.18	4.09
Pararabinartige Substanz . . . . .	3.81	—	1.80	1.20
Eiweiss . . . . .	3.99	7.03	4.06	7.21
Lignin, einkrustirte Substanz u. s. w. . . . .	14.82	6.45	14.26	8.99
Mittellamelle . . . . .	—	3.22	—	2.47
Cellulose . . . . .	14.11	13.21	9	17.42
				9.06
				2.12
				1.06
				0.21
				0.42
				1.47
				1.10
				0.86
				0.94
				—
				1.18
				0.46
				1.51
				47.09
				—
				9.79
				4.78
				0.98
				11.66



braun, dann (nach ca. 1 Stunde) hellgrün. — Aus dem Samen von *Nuphar luteum* wurde durch ein in der Kürze nicht wiederzugebendes Verfahren (siehe das Original) Nuphargerbsäure,  $C_{56}H_{56}O_{37}$ , eine hellgelbe, leicht zerreibliche Masse und Nuphaphlobaphen,  $C_{56}H_{50}O_{35}$ , ein glänzender, schwarzer, amorpher Körper gewonnen: die Säure löst sich in 10procentiger Kochsalzlösung, das Phlobaphen nicht. — Die Rhizome der *Nymphaea alba* lieferten bei geeigneter Behandlung einen in absoluten Aether löslichen und einen unlöslichen Körper: ersterer ist das Tannonymphaein,  $x C_{56}H_{52}O_{36}$ , eine hellgelbe, amorphe, leicht zerreibliche Masse, letzterer das Nymphaeaphlobaphen,  $x C_{56}H_{48}O_{36}$ , eine spröde, glänzenschwarze, amorphe Substanz; ein dritter, in verdünnter Kochsalzlösung unlöslicher Körper wurde als unlösliche Gerbsäure,  $C_{56}H_{56}O_{40}$ , (vergl. Löwe, *diese Berichte* XIV, 1209) bezeichnet und bildet eine amorphe, zu rothbraunem Pulver zerreibliche Masse; diese Säure wird zum Unterschied von den beiden vorangehend genannten Substanzen aus einer durch Essig- oder Gerbsäure hervorgebrachten, wässerigen Lösung bei reichlichem Wasserzusatz nicht gefällt; eine vierte Substanz, die Nymphaeagerbsäure,  $C_{56}H_{58}O_{38}$ , ist in verdünnter Kochsalzlösung löslich, wurde mit Essigäther extrahirt und bildet eine braunroth durchsichtige, amorphe, spröde Masse. — Die Spaltung der Gerbsäuren der Nymphaeaceen wurde in der Weise bewirkt, dass man die Lösung der Substanz in ausgekochtem Wasser mit 1.4 pCt. Schwefelsäure in Glasröhren derartig einschmolz, dass diese fast ganz gefüllt waren; darnach wurde erwärmt. Hierbei entstand I. aus der Nymphaeagerbsäure: 1) Ellagsäure, 2) eine durch schnelle Sauerstoffaufnahme in einen phlobaphenartigen Körper übergehende Substanz, 3) eine Substanz, welche durch Sauerstoffaufnahme Körper liefert, die mit der grünigen und der Grünsäure oder Viridinsäure (Runge) grosse Uebereinstimmung zeigen; 4) Gallussäure. II. Aus der unlöslichen Nymphaeagerbsäure: 1) Ellagsäure, 2) eine phlobaphenartige Substanz, 3) eine Substanz, welche durch Sauerstoffabsorption eine der ursprünglichen ähnliche Substanz liefert, 4) eine Substanz, welche durch schnelle Sauerstoffaufnahme in einen der grünigen Säure ähnlichen Körper übergeht, 5) Gallussäure. III. Das Nymphaaphlobaphen und Tannonymphaein verhielten sich wie die unlösliche Gerbsäure. IV. Nuphargerbsäure giebt 1) eine der Ellagsäure nahestehende Substanz, 2) einen durch Alkohol fällbaren, Leim fällenden Körper, 3) Gallussäure, 4) eine Substanz, welche durch Sauerstoff in einen der grünigen Säure ähnlichen Körper übergeht. V. Nuphaphlobaphen gab dieselben Substanzen wie sub IV, ausserdem einen phlobaphenartigen Körper, der sich von dem aus Nymphaeagerbsäure entstandenen nicht unterschied. — Ueber die Beziehungen der einzelnen Substanzen zu einander vergleiche das Original.

**Chlornitrocampher** von P. Cazeneuve (*Compt rend* 96, 589). Durch Auflösen von Monochlorcampher in der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure und langsames Erhitzen der Lösung schliesslich bis 115°, so lange, bis das Gewicht der Flüssigkeit dem des verwendeten Chlorcamphers gleich geworden ist, erhält man unter anderen Produkten Chlornitrocampher,  $C_{10}H_{14}OClNO_2$ . Das Reaktionsprodukt wird erst mit kaltem Wasser, dann mit concentrirtem Ammoniak behandelt und der ungelöste Theil aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich der Chlornitrocampher in prismatischen Nadeln aus, die mässig in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol löslich sind, auch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sich lösen, schwachen Geruch und langsam sich entwickelnden brennenden Geschmack besitzen, bei 95° schmelzen und oberhalb 100° sich zersetzen. Der Chlornitrocampher ist linksdrehend,  $(\alpha)_D = -6.2^\circ$ .

Pinner.

**Die Einwirkung von Kali auf Albumin** von G. Stillingfleet Johnson (*Chem. News* 47, 87). Eiweiss oder reines Albumin mit verdünnter Kalilauge gekocht, liefert nach dem Verfasser kein Schwefelkalium, selbst wenn das Kochen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ausgeführt wird. Geschieht die Einwirkung bei Gegenwart von alkalischer Bleilösung, so bildet sich allerdings sogleich ein Niederschlag von Bleisulfid; dasselbe entsteht dagegen nicht, wenn eine mit verdünnter Kalilauge längere Zeit gekochte Albuminlösung mit alkalischer Bleilösung versetzt wird. Wird aber eine Albuminlösung, welche bei Zutritt von Luft längere Zeit mit verdünnter Kalilauge gekocht worden war, nun mit concentrirter Kalilösung behandelt, so tritt Schwefelkalium auf. Daraus schliesst der Verfasser, dass der Schwefel des Albumins unter der Wirkung von Kali in Tetrathionat übergehe.

Schertel.

**Ueber das Türkischroth-Oel** von E. Lauber (*Dingl. polyt. Journ.* 247, 469—471). Verfasser giebt in kurzen Zügen die Geschichte der Benutzung von Olein, resp. Ricinölsulfosaure zur Präparation der Baumwollenzeuge. Die Wirkung des Türkischrothöls wird folgendermaassen interpretirt. Durch doppelte Zersetzung bildet sich ricinölsulfosaure, bei Erhöhung der Temperatur vielleicht hydroricinölsäure Thonerde (vergl. Fremy's Arbeiten über die Oelsäure); »ob nun auf schon gefärbter Waare das Oel erst verbunden oder nachträglich das Färben vorgenommen wird, so hat man eine Doppelverbindung an Ricinusölsäure, Alizarin und Thonerde, welche einen bräunlichen Ton besitzt. Dämpft man nun, so werden die Sulfosauren zersetzt und es bildet sich eine Verbindung von Ricinusölsäure, Alizarin und Thonerde, welche die Eigenschaften des Türkischroth vollständig besitzt.« (Vergl. F. Schatz, *diese Berichte* XVI, 431.)

Gabriel.

**Ueber das Buttersäureferment in der Ackerkrume** von P. Dehérain und L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* 39, 49—52). Während das salpeterbildende Ferment der Ackerkrume (Schlösing und Müntz, *diese Berichte* X, 492 und die folgenden Jahrgänge) oxydierend wirkt, indem es die stickstoffhaltigen Materien in Salpeter verwandelt, finden Verfasser in der an organischen Stoffen reichen Ackerkrume ein Anaerobium, welches reducierend wirkt. Wird nämlich die mit Nitraten versetzte Erde einige Wochen unter Luftabschluss auf ca. 35° erhitzt, so entwickelt sich, wie bereits Schlösing fand (*diese Berichte* VI, 1261) Stickstoff und die Nitrate verschwinden, während die Erde sich schwärzt; die Gasentwicklung unterbleibt aber, wenn man die Erde mit Chloroform versetzt oder mindestens eine Stunde lang auf 120—125° erhitzt hat, beginnt dagegen wiederum auf Zusatz neuer Erde. In Berührung mit Zuckerwasser ruft die Erde nach circa 20 Stunden bei geeigneter Temperatur starke Gährung hervor, wobei Kohlensäure und Wasserstoff entweichen; die Flüssigkeit wimmelt von Vibrionen, welche, dem Buttersäureferment ähnlich, in mit Kreide versetztem Zuckerwasser eingesät, Buttersäure bilden. Auf Calciumlactat scheint das Ferment sehr wenig zu wirken, während es die Pflanzengewebe schnell zerstört; es steht also dem *Bacillus amylobacter* näher als dem Buttersäurevibrium Pasteur's. In Berührung mit Zucker und Kalisalpeter giebt das Mikrobium Buttersäure und Stickstoff, welchem jedoch zuweilen bis zu 40 pCt. Stickoxydul aber kein Wasserstoff beigemischt ist. — Um die Buttersäure aus den noch unveränderten Flüssigkeiten zu isoliren, werden letztere eingedampft und dann wiederholt mit kleinen Mengen Wasser und überschüssiger Borsäure aus dem Paraffinbad bei 160° abgetrieben. — Durch Kalk wird die Buttersäuregährung unmittelbar unterbrochen. Für die Agricultur ist die besprochene Gährung von Interesse, weil sie unter Umständen Aufschlüsse über den Verbleib des Stickstoffs in der Ackerkrume geben wird.

Gabriel.

**Ueber die Absorption verdünnter Reagentien durch Baumwolle, Seide und Wolle** von Edmund J. Mills und Jokichi Takamine (*Journ. Chem. Soc.* 1883, 142—153). Die Verfasser bestimmten die Mengen von Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure, Natronhydrat und Natriumsulfat, welche ein bestimmtes Gewicht der drei genannten Faserstoffe in bestimmten Zeiträumen den sehr verdünnten Lösungen der Reagentien zu entziehen vermögen, sowie die relativen Mengen, welche Wolle und Seide aus verschiedenen Säuremischungen absorbiren.

Schertel.

**Ueber die Kohlenwasserstoffe des Torfs** von E. Durin (*Compt. rend.* 96, 652). Durch Destillation im luftverdünnten Raum und mit Hülfe überhitzten Wasserdampfes hat Verfasser aus dem Torf von

*Aven* (Finistère) einen weissen festen Körper isolirt, welcher saure Eigenschaften besitzt und dessen Zusammensetzung  $C_{47}H_{94}O_2$  sein soll. Jedoch giebt Verfasser zu, dass wahrscheinlich dieser Substanz noch paraffinartige Körper beigemischt sind. Dieser Körper entsteht jedoch nicht erst bei der Umbildung der Torfmoose zu Torf, sondern ist in den torfbildenden Moosen selbst enthalten, da aus Moosen, welche denen von *Aven* ähnlich sind, durch Ausziehen mit Aether eine wachsartige Substanz erhalten wurde, die die Hauptreaktionen der aus dem Torf gewonnenen Substanz besass.

Pinner.

### Physiologische Chemie.

**Ueber die Alkalinität und die diastatische Wirkung des menschlichen Speichels** von R. H. Chittenden und J. S. Ely (*Americ. Chem. Journ.* 1883, 329—333). Die Alkalinität schwankt bei den verschiedenen Individuen und in verschiedenen Zeiten zwischen 0.05 und 0.15 pCt.  $Na_2CO_3$  und ist im Durchschnitt äquivalent 0.08 pCt.  $Na_2CO_3$ . Die Intensität der diastatischen Wirkung bleibt fast vollkommen constant; von 0.5 g Stärke werden durch 12 ccm Speichel binnen 30 Minuten 42.8 pCt. in Zucker verwandelt.

Schotten.

**Ueber das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Peptonen, und über deren antiseptische Wirkungen** von Richard Maly und Friedr. Emich (*Monatsh. für Chem.* 4, 89—120). Verfasser haben nachgewiesen, dass reine Pepton- und Propeptonlösungen durch Taurocholsäure und Glycocholsäure nicht gefällt werden, noch mit diesen Säuren Verbindungen eingehen. Vielmehr entsteht in Taurocholsäurelösung durch Peptonlösung ein harziger Niederschlag, der lediglich aus Gallensäure besteht. Hingegen wird Eiweiss durch Taurocholsäure quantitativ ausgefällt, die Fällung ist vollständiger als die durch Kochen bewirkte, aber der Niederschlag enthält mehr oder weniger mitgerissene Gallensäure, die sich nur äusserst schwierig durch Auskochen mit Alkohol entfernen lässt. Glycocholsäure fällt Eiweiss nicht vollständig.

Versuche über die antiseptischen Wirkungen der Gallensäuren ergaben, dass Fleisch durch einen Zusatz von 0.2 pCt. von Taurocholsäure oder Glycocholsäure nicht mehr in Fäulniss übergeht, wengleich die Bildung von Schimmelpilzen dadurch nicht verhindert wird; dass dagegen die Fäulniss von Pankreas durch Zusatz selbst von 2 pCt. Glycocholsäure, wenn auch verzögert, doch nicht verhindert, während durch einen Zusatz von 0.5 pCt. Taurocholsäure die Fäulniss völlig

vernichtet wird. Die alkoholische Gährung wird durch 0.5 pCt. Taurocholsure völlig aufgehoben, durch kleinere Mengen verzögert, durch Glycocholsurezusatz scheint sie dagegen sogar befördert zu werden; die Milchsäuregährung wird durch Glycocholsure nur beeinträchtigt nicht verhindert, durch Taurocholsure schon bei Zusatz von 0.25 pCt. völlig aufgehoben. Die Pepsinverdauung wird durch 0.2 pCt. Taurocholsure vollstandig verhindert, während 1.0 pCt. Glycocholsure noch keinen Einfluss ausübt. Die Wirkung von Trypsin auf Stärke wird durch 0.1 pCt. Tauro- oder Glycocholsure vollstandig verhindert, die Wirkung von Speichel auf Stärke durch 0.2 pCt. Taurocholsure und durch 1 pCt. Glycocholsure aufgehoben, endlich die Wirkung von Emulsin auf Amygdalin durch 0.5 pCt. Taurocholsure vernichtet, während Glycocholsure ohne Einfluss ist.

Pinner.

### Analytische Chemie.

**Neues Verfahren einer raschen maassanalytischen Bestimmung der Chromsäure in Chromaten und Bichromaten** von Chalmers Harvey (*Chem. News* 47, 86). Das zur Bestimmung des Manganhydroxydes vorgeschlagene Verfahren (*diese Berichte* XVI, 262) wird auch für Bestimmung der Chromsäure empfohlen. Die vom Verfasser gebrauchte Zinnchlorür-lösung enthält 330 g krystallisiertes Salz im Liter.

Schertel.

**Ueber die Analyse von Sulfocarbonaten** von O. Hehner und H. S. Carpenter (*The Analyst* VIII, 37). 3 — 5 g der im Handel vorkommenden Lösungen von Sulfocarbonat werden in einer kleinen 200—250 ccm fassenden Retorte mit kalter, concentrirter Lösung von Bleiacetat versetzt, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlage farblos erscheint. Der Retorte werden zwei Stickstoffbestimmungsapparate vorgelegt, die mit starker Lösung von alkoholischem Kali gefüllt sind und mit Wasser gekühlt werden. Der Retorteninhalt wird etwa 5 Minuten zum Kochen erhitzt, der klare Inhalt der Absorptionsapparate in ein Becherglas gespült, mit Essigsäure schwach angesäuert und das gebildete Xanthat mit einer Lösung von Kupfersulfat (12.47 g krystallisiertes Sulfat im Liter, 1 ccm = 0.0076 CS<sub>2</sub>) titirt. Das gelbe Kupferxanthat setzt beim Schütteln sich rasch ab. Kann die Entstehung weiteren Niederschlages nicht mehr beobachtet werden, so wird ein Tropfen der Flüssigkeit auf eine doppelte Lage Filtrirpapier gebracht und der auf dem unteren Blatte entstehende feuchte Fleck mit Kaliumferrocyanid versetzt. Wird eine Reaktion bemerkbar, so

bringt man für je 100 ccm der Maassflüssigkeit 1 ccm in Abzug als diejenige Menge, welche bei Verdünnung mit 100 ccm Wasser nöthig ist, um noch eine Reaction mit Blutlaugensalz sichtbar werden zu lassen.

Schertel.

**Ueber die Verwendung von Lakmus, Methylorange, Phenacetolin und Phenolphthalein als Indicatoren** von Robert T. Thomsen (*Chem. News* 47, 123 — 127 und 135 — 137). Die vergleichenden Versuche sind derart ausgeführt, dass etwa 100 ccm Flüssigkeit vorhanden waren, wenn die Endreaction eintrat; von der Indicatorlösung wurden je 0.5 ccm verwendet von solcher Concentration, dass im Moment des Farbenumschlages die Intensität der Färbung bei allen annähernd gleich stark erschien. Die Titration fand meist mit normaler, zuweilen mit  $\frac{1}{10}$  normaler Säure (resp. Alkali) statt. Die einzelnen Bemerkungen über den Farbenumschlag u. s. w. sind im Original nachzulesen, und aus Mangel an Raum müssen wir uns sogar versagen, die zahlreichen Tabellen wiederzugeben, zu denen der Verfasser seine Beobachtungen zusammenstellt, welche die Verwendbarkeit der 4 Indicatoren nach folgenden Richtungen vergleichen: Empfindlichkeit bei Abwesenheit störender Agentien; Verwendung bei Bestimmung von Natron neben wenig Soda; Bestimmung von Ammoniumhydrat nach Maassgabe der Methode von Richter (*diese Berichte* XV, 88 f.); Bestimmung von Alkalien, wenn sie als Mono- und Bicarbonat vorliegen; Einfluss der Sulfate, Nitrate und Chloride der Alkalien; Verhalten der Alkalisulfite, des Natriumhyposulfits, des Natriumsulfits, der Alkaliphosphate (vgl. Tobias, *diese Berichte* XV, 2452) des Natriumsilicats, der Thonerde, der Alkalinitrite; die Bestimmung der Soda im Borax, endlich die Ausmessung verschiedener freien Säuren wie Salpeter-, Schwefel-, Salz-, Oxal-, Essig-, Wein- und Citronensäure.

Gabriel.

**Ueber Stärkebestimmung in Körnerfrüchten** von G. Francke (*Dingl. polyt. Journ.* 247, 380—381). [Aus *Zeitschrift für Spiritusindustrie* 1882, 306]. Schliesst man die Stärke mit 1 procent. Schwefelsäure unter Druck auf, so fallen die Resultate zu hoch aus, weil etwas Cellulose mitgelöst wird. Arbeitet man ohne jeden Säurezusatz, so tritt, selbst bei höherem Druck nur langsam Lösung der Stärke ein, und es ist ihre Ausscheidung während der Filtration zu befürchten: um sicherer zu gehen, wollte man eine Vorverzuckerung durch Digestion der gemahlten Frucht mit Diastase bei 50° stattfinden lassen; allein auch unter diesen Umständen erhält man, wie des Verfassers Versuche zeigen, zu niedrige Zahlen. — Eine reine Kartoffelstärke, welche durch direkte Inversion mit Salzsäure 82 pCt. Stärke ergeben hatte, zeigte, in der üblichen Weise verkleistert,  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Malzauszug verzuckert und dann bei 140° 4 Stunden erhitzt, nur 76.75 pCt. Stärke

(nach der aus Fehling'scher Lösung reducirten Kupfermenge berechnet). Dass aber die Stärke bei  $140^{\circ}$  noch nicht zersetzt wird, geht aus der Beobachtung hervor, dass gewisse Stärkemengen dasselbe Resultat gaben, gleichgültig ob sie nach vorangegangener 4stündiger Digestion bei  $140^{\circ}$  oder direkt mit Salzsäure invertirt wurden; wohl aber zeigte es sich, dass bei  $140^{\circ}$  die durch Wirkung der Diastase gebildete Maltose theilweis (ein Versuch ergab 7.4 pCt.) zerstört wird; ein zu hohes Dämpfen ist also für die Praxis von Nachtheil, weil der vorhandene Zucker in nicht mehr gährungsfähige Stoffe (Furfurol?) übergeht. — Der Zusatz geringer Milchsäuremengen (schon bei 0.5 pCt. geht Cellulose in Lösung) verhindert die unter Hochdruck eintretende Zuckerzersetzung nicht, doch bewirkt er eine leichtere Filtration der gelösten Stärke vom Rückstand. Die Abweichung der Resultate vom wahren Stärkegehalt hängt von der Feinheit der Körnung ab. Erhitzt man Stärke unter Druck mit Wasser allein und dann mit verdünnter Milchsäure, so werden in beiden Fällen 3.96 pCt. in Zucker verwandelt. Versuche, den Stärkegehalt der Körnerfrüchte durch direktes Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbad zu bestimmen, geben keine sicheren Resultate, weil die Cellulose verschiedener Körnerfrüchte nicht dieselbe ist. Man muss also mit Wasser unter Druck mit etwaiger Mitbenutzung von Milchsäure aufschliessen.

Gabriel.

**Analyse von Konkretionen aus feuerfestem Thone von Bachmut von Kondakow** (*Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, 1, 89). Die Analyse des hellgelbe Konkretionen darstellenden Minerals ergab eine Zusammensetzung der Formel:  $R_2OSO_3 \cdot 4(Fe_2O_3SO_3) \cdot 9H_2O \cdot SiO_2 \cdot 17S$ , wo R = K und Na bedeutet, sehr nahe kommt:

Berechnet nach der Formel	Gefunden	
$K_2O = 1.65$	1.65 pCt.	
$Na_2O = 2.19$	2.49 »	
$Fe_2O_3 = 33.69$	32.78 »	
$SO_3 = 22.65$	22.81 »	
$H_2O = 8.21$	8.2 »	
$SiO_2 = 3.16$	3.7 »	
$S = 28.81$	28.37 »	Jawein.

**Ueber die Zusammensetzung einer Humus-Substanz aus russischem Tschernosem von Gawrilow** (*Protok. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, 59). Die Humus-Substanz war aus einem Tschernosem des Gouvernements Tula nach der Methode von Grandeau ausgezogen, wobei jedoch die erhaltene Lösung nicht zur Trockne verdampft, sondern mit Salzsäure gefällt und der entstandene schwarze Niederschlag mit derselben Säure gewaschen worden war. Dieser Niederschlag, der jedenfalls homogener sein musste, als der nach Grandeau zu erhaltende, da aus ihm ja alle die Stoffe entfernt worden

waren, die in Wasser, kohlenurem Ammonium und Salzsäure löslich sind, enthielt ungefähr 12 pCt. Asche von der Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2 = 42.12$  pCt.;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9.8$  pCt.;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 26.77$  pCt.;  $\text{P}_2\text{O}_5 = 15.5$  pCt.;  $\text{K}_2\text{O} = 2.4$  pCt. und kleine Mengen von Natron, Kalk und Magnesia. Wie aus dem Angeführten zu ersehen, hatte man also in Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde die Phosphorsäure in ammoniakalischer Lösung, aus der sie durch Salzsäure gefällt werden konnte.

Jawein.

**Analyse der Mineralwasser von Slawinsk** von A. Orłowski (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, [1], 75). Slawinsk liegt 3 Werst nördlich von der polnischen Gouvernementsstadt Lublin. Dasselbst befinden sich zwei zu den besten eisenhaltigen Mineralwassern gehörende Quellen, die eine konstante Temperatur von  $9.5^\circ$  besitzen. Die sogenannte Grosse Quelle oder »Bolschoi« wird hauptsächlich zu Bädern benutzt, während das Wasser der Quelle »Kasimir« meist zum Trinken dient. Die Analysen ergaben folgende Bestandtheile in 1000 Theilen Wasser:

	Bolschoi	Kasimir
Specificsches Gewicht . . . . .	1.000923	1.000802
Gesamtrückstand . . . . .	0.439590	0.414660
Kaliumoxyd . . . . .	0.003297	0.010574
Natriumoxyd . . . . .	0.011143	0.003336
Calciumoxyd . . . . .	0.136823	0.125485
Magnesiumoxyd . . . . .	0.033164	0.032977
Eisenoxydul . . . . .	0.018168	0.015459
Manganoxydul . . . . .	0.000442	0.000430
Aluminiumoxyd . . . . .	0.001904	0.001784
Chlor . . . . .	0.005561	0.004588
Phosphorsäureanhydrid . . . . .	0.002622	0.001462
Schwefelsäureanhydrid . . . . .	0.008042	0.008051
Kieselsäureanhydrid . . . . .	0.038044	0.034647
Kohlensäureanhydrid . . . . .	0.355459	0.334956
Borsäure . . . . .	Spuren	Spuren
Organische Stoffe . . . . .	0.024976	0.029976
Methan . . . . .	0.004334	0.003761
Stickstoff . . . . .	0.000198	0.000166

Das Mineralwasser von Slawinsk nähert sich sowohl seiner Zusammensetzung als auch seiner Wirkung nach am meisten dem Mineralwasser von Spaa Bouchon.

Jawein.