

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Neue Form eines Bades mit constanter Temperatur von W. W. J. Nicol (*Phil. Magaz.* 95, 339—341). Das Bad wird mittelst eines von Wasser durchströmten Rohres geheizt, welches, ausserhalb des Bades zu einer Spirale gewunden, durch eine regulirte Flamme erwärmt wird. Vergl. die Zeichnung im Original. Gabriel.

Hahn für Standflaschen mit destillirtem Wasser, Aspiratoren u. s. w. von J. Sobieczky (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, pag. 231). Will.

Eine neue Form eines Extraktionsapparates von J. West-Knights (*The Analyst* VIII, 65). Die angebliche Neuheit dieses aus einer mit Rückflusskühler verbundenen Kochflasche bestehenden Apparates liegt darin, dass das zur Aufnahme der Substanz dienende Gefäss, eine unten mit feinem Baumwollenzeuge geschlossenen Röhre, mittelst Korkes an das untere in die Flasche reichende Ende der mit dem Kühler verbundenen Röhre befestigt ist. Unterhalb des Korkes befindet sich an dem Extraktionsgefässe eine seitliche Oeffnung, durch welche die Dämpfe aus der Kochflasche dem Kühler zuströmen. Der Vorzug des Apparates wird darin gesucht, dass die Extraktion bei einer Temperatur stattfindet, welche dem Siedepunkte der Extraktionsflüssigkeit nahe liegt. Schertel.

Ueber einige Beziehungen zwischen den Verbrennungstemperaturen, den specifischen Wärmen, der Dissociation und dem Druck detonirender Gasgemische von Berthelot (*Compt. rend.* XCVI, 1186). Theoretische Betrachtungen, welche der Darlegung experimenteller Resultate vorausgeschickt werden. Horstmann.

Ueber die specifische Wärme einiger Gase bei hohen Temperaturen von Vieille (*Compt. rend.* XCVI, 1218). Aus Messungen des Drucks in explodirenden Gasgemischen schliesst Verfasser, dass H, N, O und CO bis gegen 2700⁰ gleiche specifische Wärme haben,

und dass die Verbrennungstemperatur in gewissen Fällen viel höher ist, als man bisher annehmen zu dürfen glaubte, z. B. für CN mit 2 O 5320°.

Horstmann.

Ueber die specifische Wärme einiger Gase bei hohen Temperaturen von Vieille (*Compt. rend.* XCVI, 1358). Verfasser schliesst weiter aus seinen Versuchen, dass die mittlere specifische Wärme (bei constantem Volum) von Kohlenoxyd, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zwischen 0° und 4400° um höchstens etwa zweidrittel ihres Werthes variirt.

Horstmann.

Die Dichtigkeit und die chemische Verwandtschaft der Elemente in verschiedenen allotropischen Zuständen von W. Müller-Erbach (*Ann.* 218, 113—120). Verfasser weist in einer Zusammenstellung der in verschiedenen allotropischen Zuständen bekannten Elemente, Schwefel, Selen, Phosphor, Kohlenstoff, Silicium, Bor, Arsen, Zinn nach, dass die Reaktionsfähigkeit derselben am grössten ist bei derjenigen Modifikation, welche die geringste Dichtigkeit besitzt, so dass die Lebhaftigkeit des chemischen Processes abhängig ist von der bei demselben möglichen Erniedrigung des Schwerpunkts der einwirkenden Massen.

Pinner.

Die Zersetzung der Ameisensäure durch elektrische Ausströmung verläuft nach L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* 39, 306—307) in ähnlicher Weise, wie die Zersetzung durch die Wärme: es tritt Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxyd auf; die relativen Mengen der beiden ersteren Gase steigen mit zunehmenden Druck. Die Versuche wurden bei 2—100 mm Druck ausgeführt. (Vergl. d. folg. Referat.)

Gabriel.

Einwirkung des Kohlenoxyds auf Wasserdampf ist von L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* 39, 308—309) studirt worden und zwar I) unter dem Einfluss der elektrischen Ausströmung bei höchstens 100 mm Druck; II) in Berührung mit Platinschwamm bei 150°; es resultirten folgende Gemische:

	I. Dauer der Entladung:			II. Dauer der Erhitzung:			
	5 Min.	1 Stde.	3 Stdn.	4 Stdn.	22 Stdn.	30 Stdn.	
CO ₂	14.3	49.5	48.3	CO ₂	72.1	0.6	0.0
CO	71.4	2.9	4.0	CO	11.4	48.8	48.8
H	14.3	47.6	47.7	H	16.5	50.6	51.2

Daraus lässt sich schliessen: 1. das System CO₂ + H₂ ist beständig unterhalb der Dissociationstemperatur der Kohlensäure; 2. Kohlenoxyd ist selbst bei niedriger Temperatur ein stärkeres Reduktionsmittel als Wasserstoff; 3. das bei der Zersetzung der Ameisensäure durch Wärme oder elektrische Ausströmung auftretende Wasserstoffgas

und Kohlendioxyd entstammt einer sekundären, zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf stattfindenden Reaktion. (Vergl. d. vorang. Referat).

Gabriel.

Ueber die Verflüssigung des Stickstoffs von S. Wroblewski und K. Olszewski (*Compt. rend.* 96, 1225). Während der Sauerstoff sich bei Temperaturen unterhalb -130° leicht verflüssigen lässt, gelingt es nicht, den Stickstoff bei -136° , der niedrigsten durch Aethylen zu erreichenden Temperatur, selbst bei 150 Atmosphären Druck zu condensiren. Wenn man aber derartig comprimirt Stickstoff sich langsam auf 50 Atmosphären Druck ausdehnen und dadurch noch weiter abkühlen lässt, so wird derselbe vollkommen flüssig, zeigt einen scharfen Meniscus, verdampft aber so schnell, dass er nur wenige Sekunden im flüssigen Zustande bleibt. Er bildet eine farblose und durchsichtige Flüssigkeit. — In derselben Weise wie Stickstoff ist Kohlenoxyd als farblose Flüssigkeit erhalten worden.

Pinner.

Selen als zufällige Verunreinigung von Schwefelsäure des Handels von Drinkwater (*The Analyst* VIII, 63). In einigen Proben Schwefelsäure fand der Verfasser Selen bis 0.5 pCt. und darüber; dasselbe war theils als selenige Säure, theils unoxydirt in Lösung. Die so verunreinigten Schwefelsäuren waren von Mineralölraffinerien beanstandet worden, weil dieselben angeblich die Ausbeute verringerten und das Produkt unscheinbar machten.

Schertel.

Einige Beobachtungen über das Verhalten des Schwefelammoniums zu den Metallen der Schwefelammoniumgruppe, wenn diese sich als Doppelsalze der Pyrophosphorsäure (pyrophosphorsaures Metalloxyd — pyrophosphorsaures Natron) in Lösung befinden, von Georg Buchner (*Arch. Pharm.* 1883, 115—120). Aus den Lösungen der pyrophosphorsauren Doppelsalze werden durch Schwefelammonium gefällt als Schwefelmetalle: Zink, Kobalt, Nickel, Eisenoxyd und -oxydul. Davon nicht gefällt bleibe in Lösung: Manganoxyd und -oxydul, Uran, Chrom und Aluminium. Aus dieser Lösung fällt beim längeren Stehen oder Erwärmen das Mangan als pyrophosphorsaures Doppelsalz $(\text{Na} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{Mn})\text{P}_2\text{O}_7$. Beim Kochen und nachherigem Erkalten fällt Aluminium und Chrom, während Uran in Lösung bleibt. Zur analytischen Trennung scheint das Verhalten jedoch nicht verwendbar.

Gabriel.

Ueber die Analogie, welche zwischen den allotropischen Zuständen des Phosphors und des Arseniks existiren von R. Engel (*Compt. rend.* 96, 1314). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass das amorphe Arsen nicht, wie es in den Lehrbüchern heisst, bei 180° , sondern erst bei $270\text{—}300^{\circ}$ zu sublimiren beginne und dabei zum Theil in das viel schwerer sublimirende krystallinische Arsen über-

gehe. Er vergleicht das amorphe Arsen mit dem weissen und das krystallisirte Arsen mit dem rothen Phosphor. Die Analogie tritt sowohl in Bezug auf die Verschiedenheit ihrer specifischen Gewichte, wie ihrer Flüchtigkeit, wie auch der Fähigkeit, aus dem einen Zustand in den anderen überzugehen, hervor.

Pinner.

Untersuchungen über die Phosphate von P. Hautefeuille und J. Margottet (*Compt. rend.* 96, 1042). Verfasser haben vor Kurzem mitgetheilt, dass durch Auflösen der gefällten phosphorsauren Metalle der Eisengruppe in schmelzender Metaphosphorsäure die Metaphosphate dieser Metalle in krystallisirtem Zustande gewonnen werden können. Setzt man zur Metaphosphorsäure neutrales Silberphosphat in steigenden Quantitäten, so wird die Schmelztemperatur sehr beträchtlich erniedrigt und man kann alsdann die Pyrophosphate, selbst die Orthophosphate dieser Metalle in schönen Krystallen erhalten. Zugleich entstehen Doppelsalze der Sesquioxide mit Silberphosphat, die den Typen $2M_2O_3 \cdot Ag_2O \cdot 4P_2O_5$ und $2M_2O_3 \cdot 2Ag_2O \cdot 5P_2O_5$ entsprechen. So entsteht beim Auflösen von 2 Theilen Thonerde in einem schmelzenden Gemisch von 4.6 Theilen Metaphosphorsäure und 8 Theilen Silberphosphat das Salz $2M_2O_3 \cdot Ag_2O \cdot 4P_2O_5$ in durchsichtigen, orthorhombischen Prismen. Durch einen kleinen Ueberschuss an Metaphosphorsäure wird dieses Salz zersetzt und das Salz $Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5$ gebildet. Ein Ueberschuss von Silberphosphat verwandelt sie dagegen in spitze, anscheinend klinorhombische Octaëder von der Zusammensetzung $2Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$. Das Eisendoppelsalz der Formel $2Fe_2O_3 \cdot 2Ag_2O \cdot 5P_2O_5$ bildet leicht rosafarbene, stark lichtbrechende, orthorhombische Krystalle, das entsprechende Chromsalz tief smaragdgrüne, klinorhombische Krystalle.

Pinner.

Direkte Kupfer- und Silbergewinnung aus den Erzen auf galvanischem Wege von Bernhard Rösing (*Berg- und Hüttenmännische Zeitung* 1883, 179). Die dem Verfasser in Bechergläsern gelungene Lösung und Fällung von Kupferkies im Stromkreise mit Kochsalz als Elektrolyt wird als neuer metallurgischer Process empfohlen.

Schertel.

Ueber die basischen Sulfate des Kupfers von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. News* 47, 181—184). Diese Untersuchung setzt die früheren Arbeiten des Verfassers über basische Salze fort (siehe *diese Berichte* XIV, 511 und XV, 1189). Aus völlig neutralen Lösungen von Kupfersulfat wird durch fortgesetztes Sieden ein grünblauer Niederschlag gefällt, je nach Verdünnung bis zu 2.5 pCt. des Kupfergehaltes, dessen Zusammensetzung in einer Reihe von Präparaten nahe mit der Formel $6CuO, 2SO_3, 5H_2O$ übereinstimmte. Wird eine Sulfatlösung in der Kälte mit Kalihydrat versetzt, so dass auf 2 Aequivalente Kupfer etwas weniger als 1.5 Aequivalente Kali treffen, so kommt

dem lichtblauen Niederschlage im wasserfreien Zustande die Formel $4\text{CuO}, \text{SO}_3$ zu; das gleiche gilt für das basische Salz, welches auf Zusatz von Natriumacetat aus Kupfersulfat sich ausscheidet. Der grünlich blaue Niederschlag, welchen eine ungenügende Menge Kali in einer kochenden Kupfersulfatlösung erzeugt, ist nach dem Verfasser zumeist die Verbindung $4\text{CuO}, \text{SO}_3$ mit etwas $6\text{CuO}, 2\text{SO}_3$ gemischt. Durch Verdünnung einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ohne Ammoniaküberschuss entstehen nur Niederschläge von schwankender Zusammensetzung; auch durch trockenenes Erhitzen von Kupfersulfat konnte der Verfasser kein basisches Salz von bestimmter Zusammensetzung erhalten. — Die Verbindung $4\text{CuO}, \text{SO}_3$ schwärzt sich durch anhaltendes Kochen nicht, wohl aber die kupferreicheren Niederschläge. — Nach den vom Verfasser gewonnenen Ergebnissen sind nur zwei basische Sulfate des Kupfers darstellbar: $6\text{CuO}, 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{CuO}, \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

Antimontrisulfid in wässriger Lösung von H. Schulze (*Journ. pr. Chem.* (2) 27, 320—332.) Wie der Verfasser für das Arsentrisulfid nachgewiesen (siehe *diese Berichte* XV, 2219), existirt auch das Antimontrisulfid in wasserlöslicher Form als Colloidsubstanz. Mit Antimonoxyd gesättigtes Wasser wird durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt. Wenn Lösungen von Brechweinstein mit nicht mehr als 5 g des Salzes im Liter, oder von weinsaurem Antimonoxyd — 4.3 g Antimonoxyd und die dreifache Menge Weinsäure im Liter — mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, so erhält man tief rothe Flüssigkeiten, die im durchfallenden Lichte vollkommen klar, im auffallenden aber undurchsichtig braunroth sind. Bei verdünnteren Lösungen erscheinen die Farben im durchfallenden Lichte mehr und mehr mit Gelb versetzt. Das intensive Färbungsvermögen des löslichen Schwefelantimons — bei einer Verdünnung von 1:1000000 erscheint die Lösung im Literkolben noch erkennbar gelb — wurde zur colorimetrischen Bestimmung der Löslichkeit des Antimonoxydes in Wasser benutzt und gefunden, dass 1 Theil desselben von 64700 Theilen kochenden Wassers und von 10500 Theilen Wassers von 15° aufgenommen werde. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösungen enthalten alles Antimon als Trisulfid; durch Dialyse können die Kristalloidkörper entfernt worden. Die Lösung des Sulfides ist völlig geschmacklos, und beständiger als die des Arsentrisulfides, weder beim Kochen, noch längerem Stehen unlösliches Sulfid abscheidend. Die Fällung durch lösliche Körper erfolgt in gleicher Weise wie beim Arsensulfid und wächst auch hier die Fällungsenergie der Salze mit zunehmender Werthigkeit der Salzbasis; nur die Ferrisalze zeigen dem Antimonsulfid gegenüber schwächere Wirkung. Da Kaliumtartrat nur

in concentrirter Lösung Fällung verursacht, so erklärt sich, dass nur aus concentrirten Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff das Antimonsulfür niedergeschlagen wird. Verfasser zieht daraus den Schluss, dass das Antimonsulfür und dementsprechend wohl auch das Arsensulfür zunächst stets in colloïdaler Form aufträte und das Auftreten der unlöslichen Modifikation eine secundäre Erscheinung sei, was vielleicht auch noch für andere Körper (Ferrocyankupfer, Kieselsäure) zutrefte. Auch das Selen scheint nach vorläufigen Versuchen des Verfassers in colloïdalem Zustande zu existiren.

Schertel.

Beiträge zur Kenntniss der Goldverbindungen von P. Schottländer (*Ann.* 217, 312—380.) Verfasser hat eine Reihe von Goldsalzen untersucht. Zunächst wird für das Chlorwasserstoffgoldchlorid HAuCl_4 , welches nach R. Weber $3\text{H}_2\text{O}$, nach Jul. Thomsen $4\text{H}_2\text{O}$ als Krystallwasser besitzen soll, der von Weber gefundene Wassergehalt bestätigt. Durch Einwirkung von Silbercarbonat auf das Goldchlorid, HAuCl_4 , entsteht unter Kohlensäureentwicklung ein Gemenge von Chlorsilber und Goldoxyd. Ferner wurde Kaliumgoldbromid dargestellt. Dasselbe bildet monosymmetrische Prismen, ist nicht zerfließlich an feuchter, nur oberflächlich verwitternd an trockner Luft und löst sich bei 15° in 5.12 Theilen, bei 40° in 1.56 Theilen, bei 67° in 0.48 Theilen Wasser, schwer in Bromkaliumlösung. Auf Zusatz der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat entsteht, indem sämtliche Kohlensäure entweicht, ein braunrother Niederschlag, dessen Zusammensetzung zu $16\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{KBr} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ gefunden wurde, während eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung in Lösung bleibt und beim Verdunsten der Lösung sich abscheidet. Setzt man zu einer neutralen Goldchloridlösung (AuCl_3) Manganacetatlösung, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der ein Gemenge von Gold und manganoxydulhaltigem Mangansuperoxyd ist, sich in Salzsäure löst und beim Erwärmen an der Luft noch Sauerstoff (in Folge des Gehalts an MnO) absorbirt. Diesem Niederschlag kann durch Schütteln mit Quecksilber Gold entzogen werden, in concentrirter Schwefelsäure löst derselbe sich nicht klar auf, Cyankalium löst alles Gold und einen Theil des Mangans und beim Kochen desselben mit Glycerin und Natronlauge entsteht unter Abscheidung von Gold eine violette Lösung aus welcher durch Alkohol die vom Verfasser (*Ann.* 155, 230) beschriebene rothe Glycerinverbindung gewonnen werden kann. Concentrirte Salpetersäure löst aus dem Niederschlage beträchtliche Mengen Gold und das Manganoxydul, Natriumhyposulfit einen Theil des Goldes als Natriumgoldhyposulfit, $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aber kein Mangan. Bei Gegenwart von Salmiak wird durch Manganacetat nicht sämtliches Gold gefällt und es entsteht ein hellbrauner manganhaltiger Niederschlag, aus dem durch Salzsäure ein goldgelber, kristal-

lisirter, beim Erhitzen explodirender Körper abgeschieden wird, der Gold, Chlor und die Elemente des Ammoniaks enthält. Pinner.

Ferner wurde ein Goldmonoxydhydrat $3\text{Au}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ durch Zersetzen des Monoxydsulfats AuSO_4 mit Wasser gewonnen. Das in nicht ganz reinem Zustande zu erhaltende Sulfat wird mit concentrirter Schwefelsäure angerührt, um das Trioxydsulfat zu lösen, das Pulver auf porösem Thon von der Schwefelsäure befreit und dann erst mit kaltem Wasser, schliesslich mit heissem Wasser behandelt und von etwas metallischem Gold durch Schlämmen befreit. Es ist ein rein schwarzes Pulver, welches die Hälfte seines Krystallwassers bei 130° den Rest erst unter Zersetzung verliert, Quecksilber und concentrirte Kalilauge lösen nichts von der Substanz, so dass dieselbe nicht etwa ein Gemenge von Gold und Goldtrioxyd ist, dagegen wird sie von Salzsäure in Gold und sich lösendes Goldtrioxyd zersetzt. — Goldtrioxydhydrat wurde nach drei verschiedenen Methoden dargestellt: 1) durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Gold und reinem Manganhyperoxyd mit 95 procentiger Schwefelsäure auf $240\text{--}250^\circ$ und Eingiessen der erkalteten Lösung in Wasser. Das auf diese Weise bereitete Goldhydrat hält hartnäckig geringe Mengen von Schwefelsäure zurück; 2) durch Zersetzen des gut krystallisirenden Nitrats mit Wasser, wobei das Goldhydrat wieder etwas Salpetersäure zurückhält; 3) durch Zersetzen von saurem Sulfat mit Wasser. In jedem Falle besitzt das erhaltene Goldhydrat nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur annähernd die Zusammensetzung HAuO_2 , wird bei ca. 200° wasserfrei und zersetzt sich erst oberhalb 200° . — Wird Goldoxydhydrat mit reiner Salpetersäure (3.6 Theile) vom specifischen Gewicht 1.49 im Wasserbad digerirt, so löst es sich allmählich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher in einer Kältemischung das schön krystallisirende Nitrat $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ anschießt. Das Salz bildet anscheinend asymmetrische Oktaëder, die im geschlossenen Gefäss unzersetzt sich aufbewahren lassen, an feuchter Luft oberflächlich zerfliessen, an trockener Luft an Gewicht verlieren, bei $72\text{--}73^\circ$ unter Abgabe von Salpetersäure zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit schmelzen, bei 100° in ein rothbraunes basisches Nitrat von der Zusammensetzung $2\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sich verwandeln und oberhalb 130° sich zu zersetzen beginnen. Durch Wasser wird es zu Goldoxydhydrat zerlegt. Löst man dagegen das Goldoxydhydrat durch Digestion auf dem Wasserbade in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.40 und lässt die Lösung verdunsten, so erhält man das Aurylnitrat $5\text{AuONO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, als amorphe schwarze glänzende Masse. Wird das Salz $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Salpeter in Salpetersäure ($d = 1.4$) gelöst, so scheiden sich beim Verdunsten durch Wasser zersetzbare, tafelförmige Krystalle des Doppelsalzes $\text{HNO}_3 \cdot \text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{KNO}_2$ aus. — Erhitzt man Goldoxydhydrat mit etwa

5 Theilen 80—90procentiger Schwefelsäure auf 180—200°, so erhält man ein gelbes, schwer von der Schwefelsäure zu befreiendes Salzpulver der Zusammensetzung AuO.HSO_4 , Aurylsulfat, welches aus der Luft begierig Wasser anzieht und dabei in Goldoxydhydrat und Schwefelsäure zerfällt, durch concentrirte Salpetersäure nicht verändert wird, in etwa 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure nach längerem Erhitzen auf 180—200° sich löst und beim Erkalten sich nicht wieder abscheidet. Diese Lösung liefert mit Kaliumsulfat das Kaliumgoldsulfat $\text{KAu(SO}_4)_2$ als hellgelbes, fein krystallinisches Salz, welches durch Wasser nicht so leicht zersetzt wird, wie das Aurylsulfat. Dampft man die Lösung des Aurylsulfats in concentrirter Schwefelsäure ab, so scheidet sich das Salz AuSO_4 , Goldmonoxydsulfat, in rothen Prismen ab, die mit grösster Begierde Feuchtigkeit aus der Luft absorbiren und durch Abscheidung von Goldmonoxydhydrat schwarz werden. Auch durch Eisessig und concentrirte Salpetersäure wird das Salz unter Schwärzung zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich, beim Kochen damit zersetzt es sich in Gold und in sich lösendes Trioxydsulfat. Wegen dieses Monoxydsulfats und des oben erwähnten Goldmonoxyds schlägt Verfasser vor, schon der Einfachheit wegen eine Zweierthigkeit des Goldes anzunehmen und unter Anderen auch die von Thomsen vor Kurzem kennen gelehrten Verbindungen, Goldchlorid und Goldbromid, AuCl_2 und AuBr_2 zu schreiben.

Pinner.

Ueber eine Methode, mürbe Kalksteine mit Hilfe von Kieselfluorsalzen unlöslicher Oxyde zu härten von L. Kessler (*Compt. rend.* 96, 1317). Verfasser schlägt vor, mürbe Kalksteine mit einer concentrirten Lösung von Kieselfluormagnesium oder der Kieselfluorsalze des Aluminiums, Zinks oder Bleies zu imprägniren. Dadurch entsteht neben sich entwickelnder Kohlensäure Fluorcalcium, Kieselsäure, Thonerde oder Zink- oder Bleicarbonat oder Fluormagnesium, die sämmtlich unlöslich sind und eine Auswitterung oder Auslaugung des Steins verhindern. Um einem weichen Kalkstein das glänzende Aussehen des harten Kalksteins zu verleihen, hat man nur nöthig, den Stein mit einer aus seinem Pulver und Wasser bereiteten Paste zu bestreichen und nach dem Trocknen mit einem der oben erwähnten Kieselfluorsalze zu tränken. Die Masse besitzt alsdann nach dem Erhärten eine feinkörnige glatte Oberfläche. Wendet man Lösungen von gefärbten Kieselfluorsalzen, wie von Kupfer, Chrom, Eisen u. s. w. an, so wird der Stein durch seine ganze Masse tief gefärbt. Auf diese Weise kann man aus sehr mürben Kalksteinen sehr harte, undurchlässige, glatte und gefärbte Marmorarten bereiten.

Pinner.

Ueber künstlichen Hausmannit von Alex. Gorgeu (*Compt. rend.* 96, 1144). Durch Schmelzen von Manganchlorür in einem halb

bedeckten Tiegel, so dass die Feuergase des Brenners etwas Zutritt zur Masse haben, und mehrstündiges Erkalten des Tiegels in Kirschrothgluth, entsteht Hausmannit vom specifischen Gewicht 4.8, der Härte 5.5 und derselben Krystallform wie der natürliche Hausmannit.

Pinner.

Ueber Pyroschwefelsäurechlorid von D. Konowaloff (*Compt. rend.* 96, 1146) hat Verfasser auch in *diesen Berichten* publicirt.

Pinner.

Ueber jodirte Apatite von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 1226). Wie früher chlor- und bromhaltige, hat Verfasser jetzt jodhaltige Apatite dargestellt, nur muss bei der leichten Zersetzbarkeit der Jodide der Erdalkalien das Schmelzen mit grösserer Vorsicht geschehen und der Luftzutritt noch sorgfältiger vermieden werden. Der Jodphosphatapatit des Baryums wurde durch einstündiges Schmelzen eines Gemenges gleicher Gewichtstheile Jodbaryum und Jodnatrium mit wenig Ammoniumphosphat erhalten. Das nach dem Erkalten mit Wasser gewaschene Produkt, $BaJ_2 \cdot 3Ba_3P_2O_8$ bildet farblose, glänzende, hexagonale Prismen, die in verdünnten Säuren leicht löslich sind. Der Jodarseniatapatit $BaJ_2 \cdot 3Ba_3As_2O_8$, in derselben Weise mit Ammoniumarseniat dargestellt, bildet ebenfalls farblose hexagonale Prismen. Der Jodvanadatapatit $BaJ_2 \cdot 3Ba_3V_2O_8$ bildet schwach gelbe hexagonale Prismen. — Der Jodphosphatapatit des Strontiums $SrJ_2 \cdot 3Sr_3P_2O_8$ bildet kurze, hexagonale, durchsichtige Prismen, der Jodarseniatapatit $SrJ_2 \cdot 3Sr_3As_2O_8$ feine weisse Nadeln, die mit einer amorphen, durch Schlämmen zu beseitigenden Masse vermengt sind. — Endlich ist auch ein Jodvanadatapatit des Calciums dargestellt worden.

Pinner.

Ueber die Einwirkung des Wassers auf den Kalk von Theil und über die Existenz einer neuen hydraulischen Verbindung, den Puzzo-Portland von Ed. Landrin (*Compt. rend.* 96, 1229). Verfasser hat früher mitgetheilt, dass seine sogenannte hydraulische Kieselsäure aus Kalkwasser so viel Kalk anzieht, dass eine Verbindung $4CaO \cdot 3SiO_2$ entsteht. Diese Verbindung betrachtet er als die Basis der hydraulischen Mörtel und bezeichnet sie als Puzzo-Portland. Als Beweis führt er an, dass beim Behandeln des Kalks von Theil mit 2000 Theilen Wasser Kalk gelöst wird, während eine Masse ungelöst bleibt, welche neben etwas Kalkaluminat aus obiger Verbindung besteht.

Pinner.

Organische Chemie.

Zur **Benzolformel** von D. Mendelejew (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, 3). Verfasser bespricht die Anwendbarkeit des dritten Gesetzes von Newton zur Erklärung chemischer Substitutionen und, speciell, zum Ausdruck der Struktur von Kohlenwasserstoffen. Giebt man nämlich, ausser der Ersetzung des Wasserstoffes durch Methyl, auch die gegenseitige Ersetzung von H_2 und CH_2 , und von H_3 und CH zu, wie es ja das aus diesem Gesetze abgeleitete Substitutionsgesetz erfordert, so lassen sich alle Isomeriefälle nicht nur erklären, sondern auch vorhersagen, ohne dass es nöthig wäre, zu den gewöhnlichen Vorstellungen über Bindung und Werthigkeit der Elemente seine Zuflucht zu nehmen. So z. B. kann das Benzol als normales Butan, $CH_3CH_2CH_2CH_3$, oder $(CH_3CH_2)_2$ angesehen werden, in welchem ein symmetrisch zweifacher Austausch zwischen H_3 und CH vor sich gegangen ist, und zwar so, dass H_2 von CH_3 und noch ein H von CH_2 stammt, in Folge dessen also nur CH -Gruppen übrig geblieben sind. Die Formel des Benzols wird folglich = $\begin{pmatrix} CHCH \\ CH \end{pmatrix}_2$ sein.

Auf diese Weise lassen sich die isomeren Benzolderivate, die Bildung des Benzols aus Acetylen, die Additionsfähigkeit und überhaupt das dem Benzol eigene Verhalten erklären¹⁾. Jawzin.

Ueber die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern (zweiter Theil) von L. Henry (*Compt. rend.* 96, 1149). In seiner letzten Publication über diesen Gegenstand hat Verfasser die Reaktionen des Aethylenchlorobromids mitgetheilt. In gleicher Weise ist nun das Aethylenchlorojodid untersucht worden. 1) Silbernitrat erzeugt damit Aethylenchloronitrat und bildet zunächst das Doppelsalz $AgJ \cdot AgNO_3$, welches bei andauerndem Erhitzen der Reaktionsmasse in reines Jodsilber übergeht. 2) Silberacetat liefert Aethylenchloroacetat und Silberjodid. — Alkalische Reagentien wirken weniger einfach. Zunächst entsteht freilich, indem das Jod in Reaktion tritt, Chloräthylen und Alkali-jodid, dieses wirkt jedoch seinerseits auf das C_2H_4ClJ ein, indem es dieses in $C_2H_4J_2$ umwandelt. Letzteres endlich zersetzt sich unter Jodausscheidung. So entsteht bei Anwendung von 3) alkoholischer Kalilauge beim schwachen Erwärmen gasförmiges Chloräthylen und fast reines Jodkalium, wenn man aber die Einwirkung lange Zeit fort-

¹⁾ Infolge eines Versehens ist vorliegendes Referat etwas später, als die Referate über die anderen in demselben Hefte des russischen Journal's abgedruckten Abhandlungen eingeschickt worden. Der Referent.

dauern lässt, so bräunt sich die Flüssigkeit stark und der Salzniederschlag, welcher sich absetzt, besteht nach Entfernung des freien Jods durch Waschen mit Alkohol aus einem Gemenge von etwa $2\text{KJ} + \text{KCl}$. 4) Bei Anwendung von Natriumalkoholat entwickelt sich zuerst Chloräthylen, aber die Flüssigkeit wird bald braun und neben dem Chloräthylen entwickelt sich etwas Aethylen. — 5) Salpetersäure wirkt heftig auf Aethylenchlorojodid ein, es scheidet sich freies Jod aus und der Rest wird zu Monochloressigsäure oxydirt. In all diesen Reaktionen geht also zuerst das Jod in Reaktion.

Aethylenbromojodid liefert, namentlich gegenüber alkalischen Reagentien, noch weniger glatte Resultate, wie das Chlorojodid. 1) Alkoholische Kalilauge lässt beim schwachen Erwärmen ein allylartiges Gas, Bromäthylen $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, sich entwickeln, es scheidet sich ein reichlicher Niederschlag, ein Gemenge von Brom- und Jodkalium ab, nach einigen Stunden bräunt sich die Flüssigkeit sehr stark und der Salzabsatz wird jetzt immer reicher an Bromkalium. 2) Silbernitrat reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und liefert hauptsächlich Jodsilber. 3) Salpetersäure lässt in noch energischerer Reaktion wie beim Chlorojodid freies Jod sich abscheiden und reine Bromessigsäure entstehen. 4) Antimonpentachlorid wirkt sehr energisch und es entsteht $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClBr}$ neben wenig $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClJ}$. Es geht also das Jod leichter in Wechselwirkung wie das Brom, doch ist der Unterschied zwischen Jod und Brom nicht so beträchtlich, wie zwischen Brom und Chlor.

Pinner.

Ueber ein neues Produkt der langsamen Verbrennung des Aethyläthers von L. Legler (*Ann.* 217, 381). Verfasser beschreibt die in *diesen Berichten* XIV, 602 bereits erwähnte, bei der langsamen Verbrennung des Aethyläthers entstehende Verbindung (Lampensäure) etwas genauer. Diese krystallisirt in rhombischen Prismen, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, meist unter geringer Zersetzung löslich, schmilzt unter geringer Zersetzung bei circa 51° , ist neutral, nimmt aber in Lösung bald saure Reaktion an und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Verbreitung eines nusskernartigen Geruchs. Nach den Analysen soll dieselbe $\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{O}_{21}$ zusammengesetzt sein. Die Reaktionen der Verbindung sind in *diesen Berichten* a. a. O. bereits mitgetheilt.

Pinner.

Untersuchungen über die Metallderivate der Amide. Mittel, um ein Monamid von einem Diamid zu unterscheiden von H. Gal (*Compt. rend.* 96, 1315). Verfasser hat beobachtet, dass die Säureamide auf Zinkäthyl in der Weise einwirken, dass Aethan und die Zinkverbindung des Säureamids entsteht, z. B. $2\text{C}_2\text{H}_3\text{ONH}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{ONH})_2\text{Zn} + 2\text{C}_2\text{H}_6$. Da nun von Amiden

einbasischer Säuren je zwei Moleküle, von Amiden zweibasischer Säuren aber je ein Molekül in Reaktion tritt, so glaubt Verfasser dadurch Monamide von Diamiden unterscheiden zu können. Pinner.

Zur Kenntniss des Duplosulfacetons (duplothiacétone) von W. Spring (*Bull. Acad. Roy. Belg.* [3] 5, 236—253). Zur Isolirung von Duplosulfacetone (Wislicenus, *Jahresb.* f. 1869, 514, Claus und Kührtze, *diese Berichte* VIII, 532) wurde das durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton entstehende Produkt mit gespanntem Wasserdampf (2 Atmosphären) abgeblasen; dabei blieb im Kolben eine harzartige Masse, welche als Oxysulfoacetone, $C_3H_6S \cdot C_3H_6O$, d. h. eine Molekularverbindung von Aceton und Sulfoacetone angesehen wird, weil sie beim Fraktioniren stets gewisse Mengen dieser Substanzen liefert; das wässrige Destillat enthält Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan und Mesityloxyd (?) und giebt mit Chlorcalcium entwässert eine Oelschicht; durch Fraktioniren derselben wurde Sulfacetone, C_3H_6S , Siedep. 180—185°, (noch etwas Aceton enthaltend), gewonnen; in den unter 180—185° siedenden Antheilen war Aceton und Isopropylmercaptan, in den höheren, nicht ohne Zersetzung siedenden, die Zersetzungsprodukte des letzteren nachzuweisen. Eine Fraction 175—180° zeigte sich nach der Formel $2(C_3H_6O \cdot C_3H_6S) + (C_3H_6S)_2 + C_3H_6 \cdot SH$ zusammengesetzt. — Durch Behandlung mit Natriumamalgam verwandelt sich Duplosulfacetone (in Alkohol gelöst) in Isopropylmercaptan (Siedep. 60—65°) und in eine Substanz $3C_6H_{10}S, 2C_3H_6S$, d. h. eine Molekularverbindung von Mesitylsulfid und Duplosulfacetone. Bei der Oxydation des Oxysulfacetons und seiner Begleiter (Einwirkungsprodukt von Aceton und Phosphorpentasulfid) tritt Stickoxyd und -oxydul, Kohlensäure, Stickstoff, Essig-, Ameisen-, Blau-, Oxal-, Isopropylsulfon- und Methylsulfonsäure auf, auch eine nitrirte Sulfonsäure, $(C_9H_{11}SN_2O_5)$, welche wahrscheinlich vom Sulfophoron, $C_9H_{14}S$, derivirt. Setzt man das Duplosulfacetone und seine Begleiter der Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser aus, so entsteht Isopropylsulfonsäure resp. deren Chlorid, und daneben lassen sich zwei Verbindungen isoliren, von denen die eine fest, amorph, schwarz, in Benzol aber nicht in Aether löslich, die andere dickflüssig, rothbraun und nur in Aether löslich ist; annähernd kann die erstere durch die Formel C_6H_6SClO , die zweite durch $C_6H_6SCl_2O$ ausgedrückt werden. Gabriel.

Ueber den Diacetylessigäther von H. Eillon, *Rec. trav. chim.* II, 33—34 (Auszug). Zu einer Lösung von Aethylacetessigäther in viel Aether wurde eine hinreichende Menge wasserfreien Natriumhydrats gesetzt, wobei sich zunächst ein in Aether fast unlöslicher Körper bildete, welcher nach und nach verschwand. Diese ätherische Lösung schied auf Zusatz von Chloracetyl Chlornatrium ab

und lieferte durch wiederholte Fraktionirung Aethyldiacetyl-essig-äther, Siedep. 235° , Dichte 1.044 bei 15° , welcher sich mit Eisenchlorid nicht färbt und von Kalilauge nicht gelöst wird. Acetessig-äther gab bei analoger Behandlung, allerdings weniger glatt, Diacetyl-essig-äther vom Siedep. $210-213^{\circ}$, welcher in die Triacetylverbindung verwandelt werden soll.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf ein Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat von Wilhelm Pötsch (*Ann.* 218, 56—84). Im Anschluss an die mit mehreren Schülern ausgeführten Untersuchungen von Geuther (vergl. *diese Berichte* XIII, 1356) hat Verfasser die Produkte studirt, welche bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein inniges Gemenge von essigsauerm Natrium und trockenem Natriumamylalkoholat bei 180° entstehen. Sobald das Kohlenoxyd von dem Gemisch nicht mehr absorbt wurde, wurde die Masse in Wasser gelöst und der Destillation unterworfen. Dabei gingen die neutralen Reaktionsprodukte, vornehmlich die Ketone, über, während ausser sehr hochsiedenden, klebrigen und wegen ihrer Unlöslichkeit leicht zu entfernenden Condensationsprodukten die Salze der entstandenen Säuren im Destillationsrückstande verblieben. Die filtrirte wässrige Lösung wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Wasserdampf destillirt, wobei im Rückstande eine zähe saure Masse verblieb. Aus dem Destillat wurde das aufschwimmende Oel getrennt und die im Wasser gelösten Säuren mit Aether ausgeschüttelt. — Das neutrale, die Ketone enthaltende Destillat wurde fraktionirt und daraus zunächst Amylalkohol isolirt, dann ein bei $202-205^{\circ}$ siedendes Methylhexylketon, $C_8H_{16}O$, vom specifischen Gewicht 0.843 bei 15° . Die höheren Ketone liessen sich nicht ohne Zersetzung (Wasserabspaltung) in genügender Weise fraktioniren; bei $265-275^{\circ}$ ging eine grössere Menge über, deren Zusammensetzung nahezu der Formel $C_{13}H_{26}O$ entsprach. Die zähen, mit Wasserdampf nicht überdestillirten neutralen Produkte konnten nicht weiter gereinigt werden.

Von den entstandenen Säuren wurde unter den niedrig siedenden Antheilen Ameisensäure constatirt, dann bei $174-175^{\circ}$ siedende Baldriansäure isolirt und eine bei $212-213^{\circ}$ siedende Isoamyl-essigsäure, $C_7H_{12}O_2$. Verfasser hält letztere für identisch mit der von Grimschaw (*Ann.* 166, 168) beschriebenen Isoönanthylsäure. Ihr specifisches Gewicht ist bei $15^{\circ} = 0.926$, ihr Methyl-äther, $C_7H_{13}O_2CH_3$, mittelst Salzsäure dargestellt, destillirt bei $166-167.5^{\circ}$ (corr.) und hat das specifische Gewicht 0.884 bei 15° , ihr Aethyläther, $C_7H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$, siedet bei $181.5-182.5^{\circ}$ (corr.) und hat das specifische Gewicht 0.872 bei 15° ; ihr Natriumsalz ist ein feinkörniges Salz, welches $1H_2O$ enthält, ihr Calciumsalz kry-

stallisirt mit $2\text{H}_2\text{O}$ in durchsichtigen Nadeln. Da die höher als die Isoönanthylsäure siedenden Säuren bei der Fraktionirung sich unter Wasserabspaltung zersetzten, wurden sie, nachdem eine in krystallisirtem Zustande sich abscheidende Substanz entfernt worden war, in die Methyläther übergeführt und diese fraktionirt. Aber auch hierbei konnten keine einheitlichen Substanzen gewonnen werden. Das mit Wasserdämpfen nicht übergegangene, im Destillationsrückstande befindliche, zähflüssige Säuregemenge wurde ebenfalls in die Methyläther übergeführt und fraktionirt. Dabei wurde ein bei etwa 250° siedender Aether isolirt, dessen Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ war. Derselbe gab mit Kalk verseift ein sehr schwer lösliches Kalksalz, aus welchem das Natriumsalz und die freie Säure hergestellt wurden. Das Natriumsalz zeigte die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$; die freie Säure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$, ist eine zähflüssige Substanz. Verfasser giebt der Säure die Formel $\text{C}_7\text{H}_{13}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_2$ und betrachtet sie als Isoönanthylsäure, in welcher ein Wasserstoff durch $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, aber wie die Bibasität der Säure zeigt, nicht durch Acetyl, sondern durch Oxäthenyl, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})$ ersetzt sei und nennt sie Oxäthenylisoönanthylsäure. Die höher siedenden Produkte konnten nicht isolirt werden. Die oben erwähnte krystallisirte Säure, durch Waschen mit einem Gemisch von Aether und Petroleumäther (Siedep. $40-60^{\circ}$) gereinigt, bildet weisse, bei 139° schmelzende Nadeln und ist $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ zusammengesetzt, d. h. nach Ansicht des Verfassers eine Isoönanthylsäure, in welcher zwei Wasserstoffe durch $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (Oxäthenyl) vertreten sind.

Pinner.

Untersuchungen über Affinitätsgrößen des Kohlenstoffs von A. Geuther (*Ann.* 218, 12–56). Um die Frage nach der Gleichheit oder Ungleichheit der Kohlenstoffaffinitäten der Entscheidung näher zu bringen, hat Verfasser gemischte Acetale aus Acetaldehyd darzustellen versucht, um zu sehen, ob es gleichgültig sei, in welcher Reihenfolge die Alkylreste eingeführt werden oder nicht. Es wurde daher das von Lieben (*Ann.* 106, 336) zuerst beschriebene Aethylidenoxychlorid, welches bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf stark gekühlten Aldehyd entsteht, und das von Würtz und Frapelli (*Ann.* 108, 223) durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol dargestellte Aldehydäthylchlorid zur Gewinnung gemischter Acetale näher untersucht. Mit der letzteren Verbindung gelingt es in der That, gemischte Acetale zu erzeugen. Der erste Theil der Untersuchung ist von Laatsch, der zweite von Bachmann ausgeführt worden. Das Aethylidenoxychlorid, $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$, wird durch Alkohol unter Erwärmung und unter Abscheidung einer Schicht wässriger Salzsäure zersetzt und dabei Aldehyd und Aldehydäthylchlorid erzeugt. Durch alkoholfreies Natriumäthylat wird es in Aldehydharz, Acetal und Alkohol

zersetzt, alkoholhaltiges Natriumäthylat erzeugt daraus bei sehr niedriger Temperatur eine bei 153° siedende Verbindung, $C_4H_8O(OC_2H_5)_2$, Aethylidenoxäthylalkoholat, welche das spezifische Gewicht 0.891 bei 14° besitzt und beim Aufbewahren binnen wenigen Wochen eine fast vollständige Zersetzung in Aldehyd und Acetal erleidet. In gleicher Weise erzeugt daraus alkoholhaltiges Natriummethylat Aethylidenoxymethylalkoholat, $C_4H_8O(OCH_3)_2$, welches bei $126-127^{\circ}$ siedet, bei 12.5° das spezifische Gewicht 0.953 besitzt und langsamer als die vorhergehende Verbindung sich zersetzt in Aldehyd und Dimethylacetal. Alkoholhaltiges Natriumpropylat liefert mit Aethylidenoxchlorid das Aethylidenoxypropylalkoholat, $C_4H_8O(OC_3H_7)_2$, welches bei 184° siedet, bei 14° das spezifische Gewicht 0.895 besitzt und sich schneller als die vorhergehenden Verbindungen in Aldehyd und Dipropylacetal zersetzt. In derselben Weise wurden dargestellt das Aethylidenoxyisobutylalkoholat, $C_4H_8O(OC_4H_9)_2$, welches bei $174-176^{\circ}$ siedet und bei 11° das spezifische Gewicht 0.879 hat, und das Aethylidenoxyisoamylalkoholat, $C_4H_8O(OC_5H_{11})_2$, welches bei $226-227^{\circ}$ siedet und bei 11° das spezifische Gewicht 0.874 besitzt. Alle diese Verbindungen liefern beim Erhitzen mit Alkoholen keine gemischten Acetale, sondern Gemenge von je zwei einfachen Acetalen. — Durch Wasser wird das Aethylidenoxchlorid lediglich in Salzsäure und Aldehyd zersetzt. Verfasser leitet deshalb für das Aethylidenoxchlorid die Constitutionsformel $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ ab, indem er annimmt, dasselbe zerfalle zunächst in Isochloräthylalkohol, $CH_3 \cdot CHClOH$, der seinerseits sofort weiter in Salzsäure und Aldehyd sich zersetzt.

Das Aldehydäthylchlorid, $C_4H_9ClO = CH_3 \cdot CHCl \cdot OC_2H_5$, entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetale. Sobald die durch äussere Kühlung mit Eiswasser zu mässige Reaction beendet ist, zersetzt man das entstandene Phosphoroxchlorid mit der berechneten Menge Wasser und rektificirt das sich abscheidende Oel. Durch Natriumäthylat wird das Aldehydäthylchlorid zu Diäthylacetal zersetzt, durch Natriummethylat zu einem Gemenge von wenig Methyläthylacetal, $C_2H_4(OCH_3) \cdot OC_2H_5$, welches bei $80-85^{\circ}$ siedet, und viel Dimethylacetal (Sdp. $60-65^{\circ}$). Da das letztere nur durch Verdrängung des OC_2H_5 durch OCH_3 sich gebildet haben konnte, wurden verschiedene Acetale mit Alkoholen zusammen zwei Tage lang auf 120° erhitzt und dabei zeigte sich, dass Methyläthylacetal durch Methylalkohol fast vollständig in Dimethylacetal, durch Aethylalkohol zu etwa einem Viertel in Diäthylacetal, durch Propylalkohol in geringer Menge in Methylpropylacetal und etwas mehr in Aethylpropylacetal (Sdp. $124-126^{\circ}$) umgewandelt wird. Das Dimethylacetal wird durch Aethylalkohol nur zum ganz geringen Theil in Methyläthylacetal, ebenso durch Propylalkohol in Methylpropylacetal (Sdp. $103-105^{\circ}$),

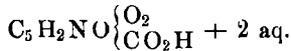
durch Isobutylalkohol in Methylisobutylacetal (Sdp. 125—127°), durch Isoamylalkohol in Methylisoamylacetal (Sdp. 141—144°) übergeführt. Diäthylacetal wird durch Methylalkohol fast vollständig in Dimethylacetal, durch Propylalkohol zum kleinen Theil in Aethylpropylacetal und zum noch kleineren Theil in Dipropylacetal, durch Isoamylalkohol in kleiner Menge in Aethylamylacetal (Sdp. 165—167°) und Diamylacetal (Sdp. 194—196°) umgesetzt. Es findet demnach der Austausch der Radicale höherer Alkohole durch diejenigen niederer Alkohole leichter statt wie umgekehrt. Durch Phosphorpentachlorid wird im Methyläthylacetal das Oxymethyl durch Chlor ersetzt. — Durch trockenes Natriummethylat wird Aldehydäthylchlorid fast glatt in Methyläthylacetal übergeführt. Schliesslich erwähnt Verfasser, dass das Aldehydäthylchlorid beim Aufbewahren sich unter Bräunung und Abspaltung von Aethylchlorid zersetzt.

Pinner.

Einige Condensationsprodukte von Aldehyden mit Acetessigester und substituirten Acetessigestern von F. E. Matthews (*Chem. Soc.* 1883, I, 200—207). Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein durch Eis gehülltes Gemisch von Aldehyd und Acetessigester wurden folgende Condensationsprodukte dargestellt: Acetisobutylidenessigester, $C_{10}H_{16}O_3$, Sdp. 219—222°, bei der Destillation zum Theil sich zersetzend, von angenehmem, pfeffermünzähnlichem Geruch, verbindet sich in Chloroformlösung direkt mit Brom. Acetisoamylidenessigester, $C_{11}H_{18}O_3$, Sdp. 237—241°, spezifisches Gewicht 0.9612 bei 15°. — Durch Erhitzen von Chloral, Acetessigester und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 160° bildet sich der unter einem Druck von 24—26 mm bei 154—158° siedende Acettrichloräthylidenessigester oder α -Acettrichlorcrotonsäureester, $C_8H_9Cl_3O_3$, spezifisches Gewicht 1.342 bei 15°. α -Acetofurfuracrylsäureester, $C_{11}H_{12}O_4$, auf demselben Wege aus Furfurol dargestellt, siedet unter einem Druck von 29—32 mm bei 188° und erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 62° schmelzen. In Aether und Petroleumäther löst er sich nur beim Kochen und krystallisirt beim Erkalten in grossen, glänzenden, stark doppelt brechenden Krystallen. Beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Benzaldehyd und Diäthylacetessigester, Destilliren unter vermindertem Druck und Umkrystallisiren aus Ligroin wird in geringer Menge der Cinnamylidiäthylessigester, $C_{17}H_{22}O_3$, erhalten. Er schmilzt bei 101—102° und verbindet sich in Chloroformlösung mit zwei Atomen Brom zu einem aus Ligroin in Prismen krystallisirenden Dibromid, Schmp. 54—55°. Dichloracetessigester verbindet sich nicht mit Aldehyden. Monoäthylacetessigester verbindet sich mit Benzaldehyd zu Cinnamylmonäthylessigester, $C_{15}H_{18}O_3$, der bei der Behandlung mit Jodäthyl in den oben beschriebenen Diäthylester übergeht.

Schotten.

Stickstoffhaltige Derivate der Mekonsäure und ihre Umwandlung in Pyridin von H. Ost (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 257 bis 294). Nach einer ausführlichen Beschreibung der schon in *diesen Berichten* XIV, 1407 und 2692 aufgeführten Derivate der Pyromekonsäure und Komensäure werden folgende neue Ergebnisse mitgeteilt: Die in ihrem chemischen Verhalten der Pyromekazonsäure durchaus gleichende Oxykomenaminsäure absorbiert, in Wasser suspendirt, Brom unter Bildung von Bromoxykomenaminsäure; in absolutem Alkohol suspendirt, mit Salpetersäurehydrat behandelt geht sie in die dem Pyromekazon entsprechende Azoncarbonsäure über,

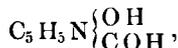


Die aus der Komensäure durch Kochen mit wässrigem Ammoniak im offenen Gefäss entstehende Komenaminsäure spaltet beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 270⁰ Kohlensäure ab. Die Pyrokomenaminsäure ist in Wasser viel leichter löslich als die Muttersubstanz; sie krystallisirt aus Wasser in starken Nadeln von der Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO} \cdot \text{OH} + 1 \text{ aq.}$ Sie ist unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; sie löst sich in Alkalien und bildet mit Säuren krystallisirte Verbindungen. Die in *diesen Berichten* XII, 1136 beschriebene Nitrosopyromekonsäure, welche beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure als Doppelverbindung mit Pyromekonsäure in gelben Kryställchen ausfällt, hat so grosse Neigung Wasserstoff zu binden, dass sie Wasser zu zersetzen vermag, eine Eigenschaft, welche dem Benzochinon nur in geringem Grade zukommt. Die genannte Doppelverbindung geht beim Aufbewahren in geschlossenem Gefäss in eine isomere über, nicht wie früher angegeben war, in einen wasserstoffreicheren Körper. Aus der isomeren Verbindung lässt sich keine Pyromekonsäure mehr abspalten; sie ist überhaupt sehr beständig und gehört wahrscheinlich einer polymeren Pyromekonsäure an. Verfasser fasst die beschriebenen stickstoffhaltigen Verbindungen als Derivate des hypothetischen Pyridons, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$, auf. Die Pyridonderivate gleichen in ihrem chemischen Verhalten den Benzolderivaten; so ist z. B. die Pyromekazonsäure,



das Hydrochinon, das Pyromekazon, das Chinon, die Pyrokomenaminsäure, das Phenol, die Komenaminsäure, die Oxycarbonsäure des Pyridons. Die Versuche, aus diesen Körpern durch Erhitzen mit Zink zum Pyridin zu gelangen, waren erfolglos; dagegen hat die Behandlung der Komenaminsäure mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxchlorid zu Derivaten des Pyridins geführt. Wird das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen, so scheidet sich der Körper $\text{C}_5\text{H}_3\text{NCl}_3 \cdot \text{COCl}$ amorph aus. Zinn und Salzsäure reduciren ihn

leicht und aus der zinnfreien Lösung scheidet sich beim Eindampfen die Verbindung $C_6H_7NO_2 + H_3PO_4$ in kleinen Warzen aus. Neutralisirt man die Lösung mit Ammoniak, so fällt der Aldehyd einer Dihydrooxyypyridincarbonsäure,



krystallinisch aus. Aus heissem Wasser krystallisirt er wasserfrei in gut ausgebildeten, kurzen Prismen oder mit 1 Mol. aq. in längeren Säulen, die an der Luft bald verwittern. Der Aldehyd reducirt äusserst leicht ammoniakalische Silberlösung, färbt Eisenchlorid, wie die Komenaminsäure, violett, besitzt schwach saure Eigenschaften, lässt sich aber durch Alkohol und Salzsäure ätherificiren. Es ist nicht gelungen, durch Oxydation eine Säure daraus darzustellen. Wird die Komenaminsäure, statt mit 3, mit 5 oder mehr Molekülen Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler digerirt und das Reaktionsprodukt nach Aufhören der Gasentwicklung in geschlossenen Röhren vier Stunden auf 250° erhitzt und dann mit heissem Wasser behandelt, so wird ein krystallinisches Gemisch von Penta- und Hexachlorpicolin erhalten. Aehnlich der Bildung von Dichlorchinolin aus Hydrocarbostyryl wird also Sauerstoff, Hydroxyl und Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Aus dem mit Wasserdampf überdestillirten Gemisch wird das Hexachlor- α -Picolin, C_6HCl_6N , durch partielles Erstarrenlassen und Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen. Es ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich. Aus heissem Alkohol fällt es beim Erkalten in farblosen, schiefwinkligen Prismen oder in Blättchen vom Schmelzpunkt 60° . Es besitzt einen schwachen, nicht pyridinartigen Geruch. Durch Kochen mit Wasser oder Alkali wird es nicht angegriffen. Das letzte Wasserstoffatom des Hexachlorpicolins lässt sich durch Chlorphosphor bei Temperaturen unter 300° nicht ersetzen. Mit Jodwasserstoffsäure und etwas Eisessig im Rohr auf 200° erhitzt geht das Hexachlorpicolin oder das Gemisch von Hexa- und Pentachlorpicolin in Monochlorpicolin über. Das letztere ist ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, bei $164-165^{\circ}$ siedendes, in der Kälte zu farblosen, bei 21° schmelzenden Prismen erstarrendes Oel vom specifischen Gewicht 1.146 bei 20° . Es riecht intensiv und sehr ähnlich dem Pyridin, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Monochlorpicolin reagirt alkalisch; die Salze sind krystallisirt und luftbeständig, zerfallen aber allmählich beim Kochen mit Wasser. Das Platindoppelsalz ist in Wasser schwer löslich. Durch Digeriren mit Jod und Natronlauge geht Monochlorpicolin in Chlorjodpicolin über, eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, bei 111° schmelzende Base. Durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 270° wird Chlor aus dem Chlorpicolin abgespalten, aber, wie es scheint, gleichzeitig Wasserstoff addirt. Der

grösste Theil der Substanz wird unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Kocht man das Gemisch von Penta- und Hexachlorpicolin mit dem doppelten Gewicht 80 procentiger Schwefelsäure, bis das Oel eben gelöst ist, so hat sich, indem das in beiden Verbindungen enthaltene Trichlormethyl in die Carboxylgruppe verwandelt worden ist, Dichlorpicolinsäure, Dichloroxypicolinsäure und wenig Monochloroxypicolinsäure gebildet. Erhitzt man länger, so vermehrt sich die Menge der letzteren Säure. Dichlorpicolinsäure, $C_6H_3Cl_2O_2N$, löst sich in heissem Chloroform; aus heissem Wasser krystallisirt sie in Nadeln mit 1 Mol. aq.; Schmelzpunkt 180° . Bei 100° verflüchtigt sich schon viel von der Säure, geringe Mengen auch mit Wasserdämpfen; sie verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren; mit Basen bildet sie krystallisirte Salze. Natriumamalgam spaltet in ammoniakalischer Lösung Ammoniak ab, in saurer nicht. Beide Male entsteht ein nicht krystallisirbarer Syrup. Mittelst Zinn und Salzsäure erhält man aus Dichlorpicolinsäure die in Wasser leicht lösliche, bei $265-270^{\circ}$ schmelzende Tetrahydromonochlorpicolinsäure, $C_6H_8ClO_2N$. Ihr Kupfersalz scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat zu einer wässrigen Lösung in blauen Prismenbündeln ab; es ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Kochen. Eisessig-Jodwasserstoff verwandelt die Dichlorpicolinsäure bei $140-150^{\circ}$ in Monochlorpicolinsäure. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln mit 1 Mol. aq., löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich leicht auch in Aether. Mit Basen bildet sie krystallinische Salze; mit verdünnten Säuren verbindet sie sich nicht; sie schmilzt bei 168° . Wird die Dichlorpicolinsäure drei Tage mit Eisessig-Jodwasserstoff auf $155-160^{\circ}$ erhitzt, so entsteht α -Picolinsäure (Schmp. 136°) und Hexahydropicolinsäure. Das salzsaure Salz der ersteren krystallisirt zuerst aus einem Gemisch beider. Die zum Vergleich dargestellten drei isomeren Picolinsäuren wurden sämmtlich aus dem aus der Fabrik in Erkner stammenden Picolin erhalten. Weidel erhielt aus seinem Picolin nur zwei. Die Hexahydropicolinsäure, welche neben wenig Monochlorpicolin aus der gechlorten Säure ohne Beimengung der Picolinsäure entsteht, wenn man der Jodwasserstoffsäure etwas Phosphor zusetzt, bildet ein in Wasser leicht lösliches, mit 2 Mol. aq. in Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz. Die durch Auskochen mit Chloroform von Dichlorpicolinsäure befreiten Oxy-säuren werden mittelst ihrer Kalksalze getrennt. Die aus dem auch in kaltem Wasser schwer löslichen Kalksalz abgeschiedene Dichlor- α -oxypicolinsäure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Prismen mit 1 Mol. aq. (Schmp. 282°). Eisessig-Jodwasserstoffsäure reducirt sie bei $200-210^{\circ}$ zu α -Oxypicolinsäure, aus heissem Wasser Nadeln + 1 Mol. aq. (Schmp. 267°). Die Oxypicolinsäure reducirt nicht Silberlösung, wie es die Pyridonderivate so leicht thun.

Mit Metalloxyden bildet sie gut krystallisirte, meist schwer lösliche Salze. In concentrirter Salzsäure löst sie sich, wird aber durch Wasser wieder gefällt. Die durch häufiges Umkrystallisiren ihres leichter löslichen Kalksalzes rein gewonnene Monochlor- β -oxypicolinsäure ist in Wasser auch leichter löslich als die Dichlorsäure; sie krystallisirt mit 1 Mol. aq. in dicken Nadeln (Schmp. 257°). Eisessig-Jodwasserstoff reducirt sie bei 200° zu β -Oxypicolinsäure, mit der eben genannten α -Säure isomer. Schmp. 250°, in Wasser und Alkohol leichter löslich als die isomere, wie jene in Aether unlöslich. Das krystallinische salzsaure Salz wird durch Wasser weniger leicht zersetzt. — Bemerkenswerth ist die Analogie zwischen Komensäure und der ein Sauerstoffatom weniger enthaltenden Chelidonsäure des Schöllkrautes. Diese liefert beim Kochen mit Ammoniak eine der Komenaminsäure analoge Säure (Lietzenmayer, *Dissert.*, Erlangen 1878). — Komensäure, am Rückflusskühler mit Phosphorchlorid und dann mit Wasser behandelt, liefert eine einbasische Säure $C_6H_2Cl_2O_4$; beim Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 290° aber liefert die Komensäure Perchlormekylen C_5Cl_8 . Daneben entsteht Hexachloräthan und andere ölige Produkte. Das Perchlormekylen krystallisirt aus Alkohol in Prismen, Schmp. 39°, riecht nach Kampher, verflüchtigt sich langsam und zersetzt sich bei etwa 270°, wo es zu sieden beginnt.

Schott-u.

Neues Verfahren, genannt »Ausscheidung«, zur Gewinnung des Zuckers aus seinen Lösungen von Edmund v. Lippmann (*Chem. Ztg* 1883, 454). Werden verdünnte, durch Zusatz von staubförmigem Aetzkalkpulver mit Aetzkalk gesättigte Zuckerlösungen bei nicht zu hohen Temperaturen mit neuen Mengen des Pulvers vermischt, so scheidet sich sofort in der Kälte ohne jede Anwendung von Wärme der Zucker aus und zwar dem Anschein nach als dreibasischer, mit etwas überschüssigem Kalk vermischter Zuckerkalk. Eine höchstens zweimalige Fällung genügt zur vollständigen Entzuckerung der Lösung.

Gabriel.

Ueber Nitroprodukte der Mono- und Dialkylaniline von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* II, 31—33). (Auszug.) Bei der Nitrirung von Dimethylanilin entsteht neben der Dinitroverbindung ein bei 127° schmelzendes Produkt (Mertens, *diese Berichte* X, 995), welches nach des Verfassers Versuchen Tetranitromonomethylanilin ist (daneben tritt Kohlensäure auf) und auch aus Monomethylanilin bereitet werden kann. Aus Mono- sowie Diäthylanilin bildet sich analog Tetranitromonoäthylanilin vom Schmelzpunkt 96° in kleinen, hellgelben, aus heissem Alkohol krystallisirbaren Täfelchen. Diese Tetranitrokörper geben mit dünner Sodalösung Pikrinsäure; die Stellung der vierten Nitrogruppe ist noch nicht ermittelt.

Ein vom Verfasser bereitetes Dinitrodiäthylanilin (Schmp. 80°), aus Alkohol in orangegelben Nadeln anschliessend, zerfällt durch siedendes Alkali in Diäthylamin und α -Dinitrophenol vom Schmelzpunkt 114° (1. 2. 4).

Gabriel.

Ueber die Phenylester der phosphorigen Säure von Ernst Noack (*Ann.* 218, 85—113). Um einen Beitrag zur Erkenntniss der Constitution der phosphorigen Säure zu liefern, hat Verfasser die Phenyläther der Säure untersucht. Auf Zusatz von 1 Molekül Phenol zu etwas mehr als 1 Molekül Phosphortrichlorid entsteht das Monophenylphosphorigsäurechlorid, $C_6H_5OPCl_2$, welches, durch wiederholtes Fraktioniren gereinigt, eine bei 216° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.348 bei 18° ist, die bei der Destillation sich theilweise in Phosphorchlorür und Diphenylphosphorigsäurechlorid, bezw. in Triphenylphosphorigsäureäther zersetzt. Durch Wasser wird es sehr energisch zerlegt. Das Diphenylphosphorigsäurechlorid, $(C_6H_5O)_2PCl$, wurde durch Fraktioniren der bei der Destillation der vorhergehenden Substanz durch Zersetzung entstandenen höher siedenden Antheile im luftverdünnten Raum isolirt und ist eine bei ca. 295° (731 mm Bar.) siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.221 bei 18°, welche nicht so stark raucht und durch Wasser nicht mit so grosser Heftigkeit zersetzt wird wie der Monophenylkörper. Bei der Zersetzung durch Wasser erhält man aus beiden zunächst unter Salzsäureentwicklung die Monophenyl-, bezw. die diphenylphosphorige Säure als farblose Flüssigkeiten, ein geringer Ueberschuss von Wasser zerlegt jedoch beide Aether in Phenol und in phosphorige Säure, welche zusammen zu krystallisiren vermögen. Der Triphenylphosphorigsäureäther, $(C_6H_5O)_3P$, durch Eintropfenlassen von Phosphortrichlorid in etwas mehr als 3 Moleküle Phenol und Erhitzen des Rohprodukts auf 250° im Kohlensäurestrom (zur Entfernung der Salzsäure) dargestellt und durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt, ist eine oberhalb 360° siedende, farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.184 bei 18°, unlöslich in Wasser, dadurch aber in Phenol und phosphorige Säure sich zersetzend. Durch trockenen Sauerstoff wird der Aether nicht zu Triphenylphosphat oxydirt, wie man es nach dem Verhalten des Triäthylphosphits hätte erwarten sollen, ebenso waren Versuche, den Aether durch Erhitzen mit Zinkstaub und mit Natrium zu Triphenylphosphin oder einer Phosphanylverbindung zu reduciren, ohne Erfolg. Mit Brom vereinigt sich der Aether in heftiger Reaktion zu einer in kleinen, gelbrothen Tafeln krystallisirenden, an der Luft unter starkem Rauchen sofort zu einem Oel zerfliessenden Substanz $(C_6H_5O)_3PBr_2$, welche mit Wasser sofort zu Triphenylphosphat und Bromwasserstoff sich zersetzt.

Pinner.

Ueber Verbindungen von Phenolen mit Amidobasen von R. S. Dale und Schorlemmer (*Ann.* 217, 287). Verfasser haben gefunden, dass Rosanilin mit Aurin in weingeistiger Lösung erhitzt eine Verbindung liefert, welche, Rosanilinaurinat genannt, in Weingeist leichter löslich ist als ihre beiden Bestandtheile und Seide rein fuchsinroth färbt. In derselben Weise scheinen sich überhaupt Aminbasen mit Phenolen zu vereinigen. So liefert Anilin mit Phenol zum Kochen erhitzt eine aus Weingeist in glänzenden Tafeln krystallisierende, bei 29.5° schmelzende, bei 184.5° siedende Verbindung, die einen dem Phenol ähnlichen, aber viel schwächeren Geruch besitzt und die Haut nicht angreift.

Pinner.

Ueber einige Phenolderivate von L. Henry (*Compt. rend.* 96, 1233). Durch Erwärmen von Aethylenchlorobromid mit Phenolkalium auf dem Wasserbad hat Verfasser Chloräthylphenoläther, $C_6H_5O C_2H_4Cl$, dargestellt. Von der geringen Menge zugleich entstandenen Aethyldiphenoläthers durch Destillation befreit bildet die Verbindung verlängerte hexagonale Blättchen des klinorhombischen Systems von angenehmem, phenolähnlichen Geruch und scharfen Geschmack, schmilzt bei 25°, kocht unzersetzt bei 221° (754 mm Bar.) und ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Der Aethyldiphenoläther, $(C_6H_5O)_2C_2H_5$, welcher neben der vorhergehenden Verbindung entsteht, ist leichter aus dem von Weddige beschriebenen Bromäthylphenoläther zu erhalten und ist eine klare, ätherisch riechende, unzersetzt bei 230° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.018 bei 11°. Hat man zu seiner Darstellung den Bromäthylphenoläther verwendet, so bildet sich als Nebenprodukt anscheinend Phenyloxäthylen, $C_6H_5OCH:CH_2$, eine bei 170° siedende Flüssigkeit, welche leicht Brom aufzunehmen vermag.

Monobromallylbromid, $CH_2Br \cdot CBr \cdot CH_2$ (Siedep. 142°) reagirt leicht auf Phenolkalium und liefert Bromallylphenoläther, eine farblose, schwach phenolartig riechende, bitter und scharf schmeckende, unter geringer Zersetzung bei 240° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.4028 bei 11°, die mit weingeistiger Kalilauge Phenylpropargyläther, $C_6H_5OC_3H_3$, liefert. Letzterer ist eine farblose, allmählich braun werdende, propargylähnlich riechende, süß und scharf schmeckende, nicht constant oberhalb 200° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.246 bei 6°.

Pinner.

Ueber einige Derivate von Diphenylenketonoxyd von A. G. Perkin (*Chem. Soc.* 1883, I, 187). Bei schnellem Erhitzen von Salicylsäure und Essigsäureanhydrid bildet sich neben Diphenylenketonoxyd (*diese Berichte* XVI, 339) ein Körper von der Formel $C_{14}H_8O_3$, der jenem durch kalten Alkohol entzogen wird. Er löst sich im reinen

Zustand auch in heissem Alkohol nur wenig, schmilzt bei 192° und destillirt zum Theil unzersetzt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird er in eine Säure, $C_{14}H_8O_4$, umgewandelt, die bei 275° schmilzt und in glänzenden Nadeln sublimirt. Die Struktur beider Körper ist vorläufig noch dunkel. Beim Eintragen von Diphenylenketonoxyd in rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich Dinitrodiphenylenketonoxyd, $C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$. Dasselbe ist auch in heissem Alkohol schwer löslich, leichter in Naphta und fällt beim Erkalten in feinen, bei 262° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht Diamidodiphenylenoxyd, welches aus Naphta in orangeröthen Nadelchen, aus verdünntem Alkohol in rubinrothen prismatischen Nadeln krystallisirt. Die Base verbindet sich mit einem und mit zwei Molekülen Salzsäure; beide Salze liefern mit Platinchlorid krystallisirte Doppelsalze. Wird Diphenylenketonoxyd in Nordhäuser Schwefelsäure eingetragen und die Lösung so lange erhitzt, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag fällt, so hat sich die Disulfosäure gebildet, deren Baryumsalz aus heissem Wasser beim Erkalten mit 1 Molekül aq. krystallisirt. Die freie Säure krystallisirt, ist aber in Wasser sehr leicht löslich. Dibromdiphenylenketonoxyd entsteht, wenn das Ketonoxyd bei gewöhnlicher Temperatur oder im Rohr bei höherer Temperatur mit Brom behandelt wird. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 210° . Schotten.

Zur Kenntniss des Amarins und Furfurins von R. Bahrman (Journ. pr. Chem. N. F. 27, 295—320). Amarin, nach den Angaben von Bertagnini (Ann. Chem. 88, 127) dargestellt, Schmp. 113° , addirt in absolut ätherischer Lösung 1 Molekül Acetylchlorid. Die Verbindung ist eine sehr lockere und nur in ganz trockenem Zustande lässt sie sich einige Zeit aufbewahren. Mit Alkohol, zumal in der Wärme, behandelt, liefert sie Diacetylarin. Dasselbe löst sich nur in grossen Mengen kochenden Alkohols und fällt daraus beim Erkalten in farblosen, bei 268° schmelzenden Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform. Gegen Säuren und Alkalien ist es indifferent. Beim Reiben wird es sehr leicht elektrisch. Benzoylchlorid addirt sich in absolutem Aether ebenso zu Amarin, wie Acetylchlorid; in absolutem Alkohol entsteht eine krystallisirte Verbindung von Benzoësäureäthylester mit einem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Amarin, deren Struktur noch unbekannt ist. Chlorkohlensäureester vereinigt sich mit Amarin in ätherischer Lösung zu Dicarboxäthylamarin. Dasselbe löst sich leicht in kochendem Alkohol, fällt aber beim Erkalten wieder aus und ist so von dem gleichzeitig sich bildenden salzsauren Amarin zu trennen. Im Wasser ist es unlöslich, in Aether fast unlöslich. Durch mehrtägiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° wird eine

Oxäthylgruppe durch Aethylamid ersetzt, $C_{21}H_{16} \left\{ \begin{array}{l} \text{CON}(C_2H_5)H \\ \text{COOC}_2H_5 \end{array} \right\} N_2$.

Dieser Körper löst sich sehr leicht in Alkohol und krystallisirt bei fast vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels in feinen Nadeln. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und mit Platinchlorid liefert er gut krystallisirte, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer lösliche Salze. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr spaltet er unter Bildung neuer, nicht näher untersuchter Körper Aethylamin ab. Dem Amarin giebt der Verfasser die von Claus (*diese Berichte* XV, 2326) aufgestellte Formel, indem er annimmt, dass sich das Acetylchlorid zunächst an das alleinstehende Stickstoffatom anlagert und dass bei Bildung des Diacetylamarins das Chlor mit dem benachbarten, an Kohlenstoff hängenden Wasserstoffatom als Salzsäure austritt, während eine zweite Acetylgruppe den Imidwasserstoff des anderen Stickstoffs ersetzt. Das Furfurin, nach der Angabe von Fownes (*Ann. Chem.* 54, 52) durch Kochen von Furfuramid mit verdünnter Kalilauge dargestellt, Schmp. 116° , addirt in ätherischer Lösung wahrscheinlich auch erst Acetylchlorid, wie das Amarin. Bei längerem Stehen der Lösung, welche bald salzsaures Furfurin abscheidet, bildet sich das schon von Schiff (*diese Berichte* X, 1188) dargestellte Acetylfurfurin. Benzoylchlorid scheint in erster Phase ebenso zu wirken. Wird dann das Reaktionsprodukt mit Alkohol gekocht, so bildet sich ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher, in kochendem Chloroform und Eisessig löslicher, krystallisirter Körper, dem der Verfasser die Formel $C_{15}H_{11} \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5CO \\ OC_2H_5 \end{array} \right\} O_3N_2$ giebt. Allerdings stimmen die Analysen nicht genau. Ein bei der Einwirkung des Benzoylchlorid auf alkoholische Furfurinlösung entstehender krystallisirter Körper soll später näher untersucht werden. Chlorkohlensäureäther verwandelt Furfurin in ätherischer Lösung in Carboxäthylfurfurin, $C_{15}H_{11}(COOC_2H_5)O_3N_2$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 124° . Das Furfurin zeigt also in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Amarin.

Schotten.

Ueber eine quaternäre, vom Oxychinolin sich ableitende Base von Ad. Wurtz (*Compt. rend.* 96, 1269). Verfasser hat aus Nitrophenol, Amidophenol, Glycerin und Schwefelsäure Orthooxychinolin, welches bei 75° schmelzende Nadeln bildet, dargestellt und durch zehntägiges Erhitzen mit Aethylenchlorhydrin im Wasserbad in Oxäthylxychinolinchlorid, $C_9H_5(OH)N \cdot C_2H_4(OH)Cl$, übergeführt. Die Reaktionsmasse wurde durch Destillation im Vacuum vom überschüssigen Chlorhydrin befreit, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, mit Aether die Salze gefällt, diese in Wasser wieder gelöst, mit Platinchlorid gefällt, das Chlorplatinat, welches aus Oxychinolinsalz und dem der quaternären Base besteht, mit Schwefelwasser-

stoff zersetzt, und, um das Oxychinolin zu entfernen, die Lösung der Chlorhydrate mit Silberoxyd versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die zurückbleibende, stark alkalisch reagierende wässrige Lösung wurde wieder durch Salzsäure und Platinchlorid in das Chlorplatinat übergeführt. Letzteres, $(C_{11}H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$, ist ein in Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver. Das daraus durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff erhaltene Chlorhydrat bildet kleine gelbe wasserfreie Krystalle und liefert, in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt, eine stark alkalische rothe Flüssigkeit. Das gelbe Goldsalz der Base zersetzt sich rasch unter Braunfärbung.

Pinner.

Ueber das Cyanin aus Chinolin von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* II, 28—30). Chinolin (aus Chinabasen) giebt um so schwieriger den krystallisirten Farbstoff (Cyanin), je reiner es ist: aus der reinen Base entsteht eine alkohol-lösliche violette, nicht blaue Substanz. Gereinigtes Leukolin liefert je nach dem Ursprung blaue bis violette Farbstoffe. Synthetisches Chinolin (Skraup) giebt kein Cyanin, sondern einen fuchsinähnlichen Farbstoff, wenn man aber das synthetische Chinolin mit $\frac{1}{20}$ Theil Lepidin (aus Chinabasen) versetzt hat, resultirt ein Harz, welches eine blaue alkoholische Lösung giebt; ähnlich verhält sich ein Gemisch von Leukolin mit $\frac{1}{10}$ Theil Lepidin. Eine Mischung von Chinolin (aus Chinabasen) mit $\frac{1}{10}$ Theil Lepidin liefert einen stark blaustichigen Farbstoff. Hiernach scheint die Cyaninbildung von der Gegenwart des Lepidins im Chinolin bedingt zu sein. (Vergl. *diese Berichte* XVI, 425.)

Gabriel.

Ueber das Lepidin von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* II, 1—27). Ueber einige bereits früher (*diese Berichte* XIII und XIV) publicirte Untersuchungen machen Verfasser ausführlichere Angaben, aus denen Folgendes nachzutragen ist. Zur Lepidindarstellung empfiehlt es sich, 3 Theile Cinchonin mit 10 Theilen Bleioxyd (vergl. Behr und van Dorp, *diese Berichte* VI, 753) aus einer Eisenretorte zu destilliren, aus dem neben Ammoniumcarbonat und brennbaren Gasen resultirenden Oel die Fraktion 230—300° abzuscheiden und daraus das Lepidin als saures Sulfat zu isoliren. Es ergab 1 kg Cinchonin, 35 g reines Lepidin, welches bei 261—263° (Quecksilberfaden gänzlich in Dampf) siedet, unter 0° erstarrt, sich im diffusen Licht kaum merklich färbt, und anscheinend ein Hydrat mit 2H₂O bildet (*diese Berichte* XVI, 425). Das Platinsalz verliert seine 2 Moleküle Krystallwasser bei 100—110°, das saure Sulfat hat die Formel C₁₀H₉N · H₂SO₄, das Pikrat, C₁₀H₉N · C₆H₃N₃O₇, kleine, gelbe Nadeln, beim Vermischen der entsprechenden alkoholischen warmen Lösungen entstehend, schmilzt bei 207—208°, das Tartrat, C₁₀H₉N · C₄H₆O₆ + H₂O, analog dem vorigen Salz bereitet, verharzt

auf dem Wasserbad. Mit 30 g Kaliumbichromat, 45 g Schwefelsäure und 135 g Wasser erhitzt, bildet Lepidin Cinchoninsäure, welche Weidel aus Cincholepidin erhielt: Lepidin und Cincholepidin sind identisch. Durch gelindes Erwärmen der Säurelösung mit Kupferacetat entsteht Kupfercinchoninat, $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$. — Bei Oxydation des Lepidins zu Methylchinolinsäure (man nimmt vortheilhaft 7.5 g Permanganat auf 1 g Base) gehen 22 pCt. des Kohlenstoffs in Kohlen-säure, 4.6 pCt. des Stickstoffs in Ammoniak und 7.2 pCt. des Kohlen-stoffs in Oxalsäure über; die Methylchinolinsäure lässt sich durch das Bleisalz reinigen und die gleichzeitig entstandene Pyridintricarbonsäure als Kalksalz abscheiden; jene Säure löst sich in 108.6 Theile Wasser von 10°. Bei Oxydation der Methylchinolinsäure (vortheilhaft mit der 2.8fachen Menge Kaliumpermanganat) werden 9.3 pCt. des Stickstoffs der Base in Ammoniak verwandelt; die dabei entstehende Pyridin-tricarbonsäure (Cinchomeronsäure) bräunt sich bei 190—200°, schmilzt bei 240—245° und wird von 104 Theilen Wasser von 8.5° gelöst. Methylpyridincarbonsäure (Schmp. 211—212°) durch Erhitzen von Methylchinolinsäure entstehend, ist leicht in warmem Alkohol und Wasser, fast gar nicht in Aether und Benzol löslich, bildet ein flockiges, bald krystallinisch werdendes Kupfersalz, und ein nadliges Silbersalz, welches sich bei 180° zu zersetzen beginnt; man führt die Säure mit der etwa 4fachen Menge Kaliumpermanganat in Cinchomeronsäure über, wobei etwa 3 pCt. des Stickstoffs als Ammoniak auftreten; das Kupfersalz der letzteren enthält 3.5 Moleküle Wasser, von denen 3 bei 100—103° entweichen.

Gabriel.

Untersuchungen über das ätherische Oel der Angelicawurzel von L. Naudin (*Compt. rend.* 96, 1152). Vor Kurzem hat Verf. mitgetheilt, dass der Hauptbestandtheil des aus den Saamen von *Angelica Archangelica* durch Destillation mit Wasserdampf erhaltenen ätherischen Oels ein sehr leicht veränderliches, bei 175° siedendes Terpen (Terebangelen) sei. Verf. hat jetzt aus der Angelicawurzel das ätherische Oel in gleicher Weise gewonnen. Dasselbe siedet zur Hälfte von 163—167°, zu 25 pCt. zwischen 167° und 330°, während der Rest schwer destillirbar ist. Bei wiederholter Destillation steigt der Siedepunkt stets, so dass schon bei dieser Temperatur eine Polymerisation einzutreten scheint. Es wurde daher das Rohöl durch Fraktionierung im Vacuum gereinigt. Dabei erhält man schon bei der ersten Destillation zu 75 pCt. ein Oel, welches farblos ist, am Licht sich nicht verändert, schwach pfefferartigen Geruch besitzt, bei 166° kocht, die Dichte 0.870 bei 0° besitzt und in 200 mm dicker Schicht die Polarisationsebene um 5° 39' nach rechts dreht. Durch anhaltendes Erhitzen auf 100° wird es kaum verändert, durch Erhitzen auf 160° verliert es in wenigen Stunden seine Leichtflüssigkeit. Mit Salzsäure liefert es

nur ein flüssiges Monochlorhydrat. Verfasser bezeichnet dieses Oel als β -Terebangelen.

Pinner.

Zur Kenntniss des Theobromins von Ernst Schmidt und Heinrich Pressler (*Ann.* 217, 287—306). Verfasser haben das Theobromin durch Auskochen von entölter Cacao, welche mit ihrem halbem Gewicht Calciumhydrat versetzt war, mit 80 procentigen Weingeist, wobei schon beim Erkalten des Filtrats ein Theil der Base anskrySTALLIRT, dargestellt. Die Base bildet ein wasserfreies Krystallpulver, sublimirt bei ca. 290° ohne zu schmelzen und ohne merkliche Zersetzung und verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden, sauer reagirenden, schon durch Wasser und Alkohol, ebenso beim Erwärmen sich zersetzenden Salzen. Das Bromhydrat, $C_7H_8N_4O_2 \cdot HBr + H_2O$, bildet farblose, durchsichtige Tafeln, das Chlorhydrat, $C_7H_8N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$, farblose Nadeln, die bei 100° ihr Wasser und die Salzsäure vollständig verlieren; das Platindoppelsalz, $(C_7H_8N_4O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt bald mit 4 H_2O , bald mit 5 H_2O in orangegelben, durchsichtigen Nadeln, das Golddoppelsalz, $C_7H_8N_4O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, in gelben wasserfreien Nadelbüscheln. Das Sulfat, aus der schwefelsauren Lösung der Base mit Alkohol gefällt, konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden, das Acetat, $C_7H_8N_4O_2 \cdot C_2H_4O_2$, scheidet sich aus der Lösung der Base in heisser Essigsäure beim Erkalten aus und dunstet schon beim Liegen an der Luft allmählich sämmtliche Essigsäure ab. — Jodmethyl vereinigt sich mit Theobromin selbst bei 160° nicht, fügt man jedoch Kaliumhydrat zu, so bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Caffeïn. — Salzsäure wirkt auf Theobromin erst bei 240° ein und erzeugt daraus Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Kohlensäure und Ameisensäure. — Baryhydrat erzeugt aus dem Theobromin anscheinend zunächst das dem Caffeïdin homologe Theobromidin, dieses konnte jedoch nicht mit Sicherheit constatirt werden. Schliesslich entstehen bei dieser Reaktion dieselben Produkte wie bei der Einwirkung von Salzsäure. Mit Brom liefert die Base das von E. Fischer beschriebene Bromtheobromin. Durch anhaltendes Kochen mit starker Salpetersäure wird sie in Methylparabansäure, Methylamin und Kohlensäure zerlegt. Ammoniak entsteht hierbei nicht, ebensowenig wie beim Kochen von Caffeïn mit Salpetersäure, während nach den Angaben von Maly und Hinteregger bei der Oxydation des Caffeïns mit Chromsäure neben Dimethylparabansäure, Kohlensäure und Methylamin auch Ammoniak entsteht.

Pinner.

Ueber das Vorkommen von Caffeïn im Cacao von Ernst Schmidt (*Ann.* 207, 306). Bei der Darstellung des Theobromins aus Cacao hat Verfasser in den letzten Mutterlaugen Caffeïn aufge-

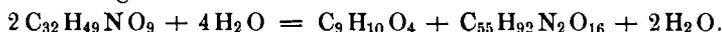
funden, welches durch Lösen in kaltem Benzol vom Theobromin befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden kann.

Pinner.

Ueber Einwirkung von Salzsäure auf Xanthin von E. Schmidt (*Ann.* 217, 308). Wie Caffein und Theobromin wird auch das Xanthin beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zersetzt, nur entsteht natürlich kein Methylamin, sondern nur Ammoniak, daneben Kohlensäure, Ameisensäure und Glycocoll.

Pinner.

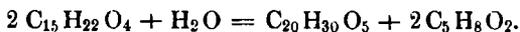
Studien über das officinelle Veratrin von Emil Bosetti (*Arch. Pharm.* 1883, 82—106). Aus dem Resumé des Verfassers über seine ausführlich mitgetheilte Arbeit sei folgendes hervorgehoben: 1) Das reine, officinelle Veratrin ist ein inniges, äusserlich amorphes Gemisch zweier anscheinend isomerer Alkaloide der Formel $C_{32}H_{49}NO_9$, von denen das eine krystallisirbar und in Wasser so gut wie unlöslich (1:826 bei 15°) — krystallisirtes Veratrin — das andere nicht krystallisirbar, aber in Wasser löslich (1:33 bei 15°) ist Veratridin. Bereits relative kleine Mengen des ersteren (Schmp. 205°) machen das letztere Alkaloid wasserunlöslich, und umgekehrt hindern bereits geringe Mengen des letzteren die Krystallisation des ersteren. 2) Durch alkoholisches Baryhydrat zerfällt: a) krystallisirtes Veratrin (Cerin von Wright und Luff, *diese Berichte* XI, 1267) in Angelicasäure und in amorphes Ceridin, $C_{27}H_{45}NO_9$, (ein gelblich weisses, nicht zum Niesen und Husten reizendes Pulver, von alkalischer Reaction, süsslichem Geschmack und dem Siedepunkt 182—185°; löslich in Wasser, Chloroform, Amylalkohol, weniger in Aether, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther) nach der Gleichung: $C_{32}H_{49}NO_9 + 2H_2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{45}NO_9$. b) Veratridin (wasserlösliches Veratrin von Weigelin, Schmidt und Köppen, *diese Berichte* IX, 1115; vielleicht auch identisch mit dem Veratrin von Wright und Luff) in Veratrumsäure (Schmp. 178.5°) und eine amorphe Base, Veratroin, $C_{55}H_{92}N_2O_{16}$, (Schmp. 143—148°, zum Niesen und Husten reizendes, gelblich weisses Pulver, in Wasser schwer, in den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich) nach der Gleichung:



Mit Wasser kurze Zeit erhitzt oder längere Zeit damit in Berührung geht das Veratridin in veratrum saures Veratroin, $C_{55}H_{92}N_2O_{16} \cdot C_9H_{10}O_4 + 2H_2O$, vom Schmelzpunkt 165—170° über, welches durch verdünnte Säuren in Veratroin und Veratrumsäure zerlegt wird. 3) Schmidt und Köppen's amorphes Veratrin ist ein Gemisch von krystallisirbarem Veratrin und Veratridin in einem anderen Verhältniss als im officinellen Präparate.

Gabriel.

Ueber das Laserpitin von Richard Külz (*Arch. Pharm.* 21, 161—175). Laserpitin (nach A. Feldmann, *Ann. Chem.* 135, 236 durch die Formel $C_{24}H_{36}O_7$ ausgedrückt) wurde aus der weissen Enzianwurzel (*Laserpitium latifolium*) durch Extraktion mit Petroleumäther in monoklinen, bei 118° schmelzenden Krystallen (∞P mit $0P$, $P \infty$ und $\infty P \infty$) gewonnen, welche nicht von verdünnten Aetzalkalien und Säuren, leicht von Chloroform, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht von kaltem Alkohol gelöst werden und die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_4$ besitzen. Das Acetat, $C_{15}H_{22}O_4 \cdot C_2H_4O_2$, bildet seidenglänzende Nadeln oder grosse säulenförmige Krystalle; das Acetyllaserpitin, $C_{13}H_{21}(C_2H_3O)O_4$, mit Acetanhydrid und Natriumacetat bereitet, krystallisirt in farblosen, bei 113° schmelzenden Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Eisessig, Alkohol Aether und Chloroform lösen. Löst man Laserpitin unter sorgfältiger Kühlung in rauchender Salpetersäure, und giesst dann Wasser ein, so resultirt eine weisse, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, welche in Petroläther und Wasser unlöslich, von Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig gelöst wird, bei 100° sintert, bei 115° völlig schmilzt, und nach der Formel $C_{15}H_{20}(NO_2)O_4 + H_2O$ zusammengesetzt seinem Verhalten nach ein Salpetersäureäther zu sein scheint. In Chloroform gelöst mit Brom versetzt giebt Laserpitin eine allmählig zu rosettenartig gruppirten Nadeln erstarrende Masse (Löslichkeit wie bei der vorangehenden Verbindung) vom Schmelzpunkt 60° , welche wahrscheinlich ein Gemisch, vielleicht von $C_{15}H_{20}Br_2O_4$ und $C_{15}H_9Br_3O_4$ ist. Mit Zinkstaub oder besser mit Natronkalk destillirt scheint das Laserpitin Aceton zu liefern; durch Kochen mit concentrirter Salzsäure (2 Stunden) in alkoholischer Lösung wird es in Methylcrotonsäure und Laserol verwandelt, mit Schwefelsäure liefert es Angelikasäure, mit verdünnter Salpetersäure hauptsächlich Kohlensäure und Oxalsäure, mit Kalilauge Angelikasäure und ein Harz (gewiss Laserol), mit festem Kalihydrat dagegen Methylcrotonsäure. Laserol (nach Feldmann $C_{14}H_{22}O_4$) konnte nur als braune Harzmasse von wechselnder Consistenz erhalten werden; zwei Analysen desselben führten zur Formel $C_{20}H_{30}O_5$, so dass es aus Laserpitin wie folgt entstanden sein könnte:



Gabriel.

Ueber das Colocynthin von Gustav Henke (*Arch. Pharm.* 21, 200—205). Der alkoholische Extrakt aus 5 kg von den Kernen befreiten Koloquinten (*Citrullus Colocynthis*) wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser erschöpft, filtrirt, das Filtrat mit Gerbsäure gefällt, die Fällung abfiltrirt, mit Bleicarbonat auf dem Wasserbad eingetrocknet und mit Alkohol behandelt, welcher das Colocynthin

(30 g) aufnimmt: es bildet eine spröde, colophoniumartige Masse, welche neutral gegen Lakmus sich in 20 Theilen kalten oder 16 Theile warmen Wassers, sehr leicht in Weingeist, schwerer in absolutem Alkohol, nicht in Chloroform, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther löst. Das Verhalten der Substanz gegen verschiedene Agentien siehe im Original.

Gabriel.

Cinchocerotin von A. Helms (*Arch. Pharm.* 21, 279—283). Mit Kalkmilch getrocknete, flache südamerikanische Calisayarinde wurde mit Alkohol ausgekocht und abgekühlt; aus der Lösung schied sich eine braune Masse ab, welche neben einer in Alkohol schwerlöslichen, weissgelben, noch zu untersuchenden Substanz das in Alkohol leichtlösliche Cinchocerotin enthält: selbiges bildet krystallinische, weisse, leichte Schuppen, schmilzt bei 130° , wird auch von Aether und Chloroform, nicht von Wasser, Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Eisessig gelöst, besitzt die Zusammensetzung $(C_{27}H_{48}O_2)_x$, giebt mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt flüchtige Fettsäuren (Essig- und Buttersäure wurden nachgewiesen) und Cinchocerotinsäure, $C_{10}H_{22}O_2$, in kleinen, bei 72° schmelzenden, Krystallwarzen, deren Kalksalz 10.76 pCt. Calcium enthält. Das Cinchocerotin gehört anscheinend in die Nähe von Betulin und Cerin.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Agaricinsäure von E. Jahns (*Arch. Pharm.* 21, 260—271). Dem Lärchenschwamm werden durch Extraktion mit Alkohol folgende Stoffe entzogen: 1) 3—5 pCt. eines anscheinend alkoholartigen, in Nadeln krystallisirenden, bei $271-272^{\circ}$ schmelzenden, sublimirbaren Körpers, welcher einen Theil des weissen, in Chloroform unlöslichen Harzes von Masing (1875) ausmacht. 2) 3—4 pCt. eines amorphen, weissen, gallertartig sich abscheidenden Substanz (Masing's weisses chloroformlösliches Harz). 3) 25—30 pCt. »Lärchenschwammharz« oder »rothes Harz«, von saurem Charakter, bitter, in Alkohol und Aether leichtlöslich (vergl. die einschlägliche Literatur). 4) 16—18 pCt. der zweibasischen, dreiatomigen Agaricinsäure, $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$, vom Schmp. $138-139^{\circ}$, welche vierseitige, silberglänzende Blättchen oder flache Prismen bildet, bei 15° von 126 Theilen 90 procentigen Alkohols gelöst, von warmem Alkohol, Eisessig und Terpentinöl leicht, weniger von Aether, spurenweise von Chloroform, Benzol und kaltem Wasser aufgenommen wird. Sie ist identisch mit der Agaricinsäure Fleury's (*diese Berichte* III, 37), dem Laricin von Martins (1845), im wesentlichen auch mit Schoonbrodt's Agaricin (1863), wohl auch mit dem Pseudowache von Trommsdorff und bildet einen Theil von Masing's weissem, chloroformunlöslichem Harz. Bei 100° verliert die Säure 1, bei 130°

1.5 Moleküle Wasser, und bildet zwei Silbersalze von der Formel $C_{16}H_{26}O_5 \cdot Ag_2$ resp. $C_{16}H_{26}O_4 Ag_2$ (gelatinös resp. undeutlich krystallinisch). Das Kaliumsalz, $C_{16}H_{26}O_5 K_2$, ist amorph und hygroskopisch, das Natriumsalz erhärtet allmählich zu einer Krystallmasse, das saure Ammoniumsalz, $C_{16}H_{29}O_5 \cdot NH_4$, stellt schwerlösliche, vierseitige Tafeln dar, das neutrale saure und anhydrische Baryumsalz sind amorph. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure und flüchtige Fettsäuren, wie es scheint, vorwiegend Buttersäure.

Gabriel.

Ueber Carvol von A. Beyer (*Arch. Pharm.* 21, 283—288). Schwefelwasserstoffcarvol, $C_{10}H_{14}O \cdot H_2S$, zeigt, je nachdem man es aus Kümmelöl, oder aus Dillöl oder aus Krauseminzöl bereitet hat, in 10 procentiger Chloroformlösung die Ablenkung $(\alpha)_D = + 5.53$ resp. $+ 5.44$, resp. $- 5.55$; alle drei Carvolverbindungen schmelzen bei 187° ; erstere stimmt mit letzterer krystallographisch überein (monosymmetrisch; $a : b : c = 0.9654 : 1 : 1.0530$ resp. $= 0.9654 : 1 : 1.0423$; $\beta = 85^\circ.1$ resp. $= 85^\circ.3$). Die aus den Schwefelwasserstoffverbindungen mittelst alkoholischen Kalis wieder abgetrennten Carvole sieden bei 224° resp. 224° resp. $223-224^\circ$, zeigen bei 20° die Dichte 0.9598 resp. 0.959 resp. 0.9593, und bei 2° die Drehung $(\alpha)_D = + 62.07$ resp. $+ 62.32$ resp. $- 62.46$.

Das Krauseminzöl (und analog sein Derivat) dreht also gleich stark wie die beiden andern Carvole aber nach entgegengesetzter Richtung; mit Metaphosphorsäure giebt es ein mit dem aus den Rechts-carvolen dargestellten, identisches Carvatrol. Von dem Krauseminzöl wurde als Nebenprodukt ein zwischen $168-171^\circ$ siedenden Kohlenwasserstoff, anscheinend ein Terpen, gewonnen.

Gabriel.

Ueber Minjak-Lagam von Georg Haussner (*Arch. Pharm.* 21, 241—256). Aus Minjak-Lagam-Balsam (von Padang auf Sumatra) wird durch Destillation mit Wasserdampf ein ätherisches Oel gewonnen, welches bei $249-251^\circ$ überdestillirt, die Dichte 0.923 bei 15° aufweist, die Polarisationsebene um 9.9° nach links dreht und der Analyse und Dampfdichte (gef. 8.7 statt 9.4) zufolge die Formel $C_{20}H_{32}$ besitzt. Mit Salzsäuregas bildet es die Verbindung $C_{20}H_{32} \cdot 4HCl$, lange, glänzend weisse Nadeln vom Schmp. 114° , die sich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. — Das nach Abtreibung des ätherischen Oels verbleibende, gelbe Harz wurde durch wiederholtes Lösen in alkoholischer Kalilauge, Abfiltriren vom Ungelösten (A), und Wiederausfällen mit Säure möglichst gereinigt, war aber nicht krystallinisch zu erhalten; auch die daraus bereiteten Salze des Kupfers, Bleis, Zinks, Baryums waren amorph; ersteres erwies sich nach der Formel $C_7H_{12}O_3Cu$ zusammengesetzt. — Der Rück-

stand *A* gab bei der Kalischmelze neben aromatischen Dämpfen Butter-, Ameisen- und Essigsäure. — Hiernach zeigt der vorliegende Balsam gewisse Uebereinstimmung und Analogien mit dem Gurjun- und Copaivabalsam (vergl. Flückiger, *diese Berichte* XI, 345, Werner, *Chem. Centralbl.* 1863, 202).

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Chemisch-mikroskopische Untersuchungen über den Zelleninhalt gewisser Pflanzen von A. B. Griffiths (*Chem. soc.* 1883, I, 195.) Verfasser hat gefunden, dass Pflanzen aus einem Boden, dem ein lösliches Eisensalz zugesetzt ist, erhebliche Mengen von Eisen aufsaugen, so dass die Asche der Stengel und Blätter 3.5 respective 12 pCt. Eisenoxyd enthalten kann, während die unter denselben Bedingungen, nur ohne Eisenzusatz, aufgewachsene Pflanze nur 1.5 respective 8.3 pCt. Eisenoxyd enthält. Auch entwickelt sich die Pflanze aus eisenreichem Boden so viel besser, dass sie nach einer gewissen Zeit die andere um das Doppelte an Gewicht übertrifft. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass in allen Pflanzen in den Zellen dicht bei den Chlorophyllkörperchen Krystalle von Eisensulfat vorhanden waren; aber in den aus eisenreichem Boden gewachsenen Pflanzen fanden sich zehu bis zwölf mal mehr krystallhaltige Zellen als in den andern. Ob die Krystalle im lebenden Zellenprotoplasma oder erst post mortem ausgeschieden werden und ob die Krystalle in Beziehung zur Bildung des Blattgrüns stehen, soll die weitere Untersuchung ergeben.

Schotten.

Ueber das Vorkommen von Mannit im normalen Hundeharn von M. Jaffé (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 287—305). Der im normalen Hundeharn bei Fütterung der Hunde mit Brot gefundene Mannit entsteht nicht aus andern Kohlehydraten durch Reduktion im Darm, was durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, sondern er ist bereits im Roggenbrot fertig gebildet. Die Darstellung aus Roggenbrot geschah, indem an der Luft getrocknetes, gepulvertes Brot (ca. 3 Pfund) wiederholt mit 80 pCt. Weingeist ausgekocht, die Lösung eingedampft und mit absolutem Alkohol extrahirt wurde. Der Abdampfrückstand wurde in Wasser gelöst und der Dialyse durch vegetabilisches Pergament unterworfen. Das Dialysat wurde mit Thierkohle entfärbt, eingedampft, wieder mit heissem Alkohol aufgenommen

und mit Aether fraktionirt gefällt. Nachdem zuerst ein Syrup ausgefallen war, schied sich bei längerem Stehen unter Aether der Mannit krystallinisch ab. Die Isolirung des Mannits aus dem Harn geschieht am besten auf folgende Weise: Von den alkoholischen Auszügen des eingedampften Harns einer 8—14 tägigen Fütterungsperiode wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag enthält die grösste Menge des Mannits, eine kleinere Menge fällt aus dem Filtrat auf Zusatz von Ammoniak. Beide Niederschläge werden, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat verjagt, durch Silberoxyd Chlor entfernt, durch Schwefelwasserstoff überschüssiges Silber, durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser Schwefelsäure. Das so gereinigte Filtrat wird eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, filtrirt und bis zur Krystallisation eingeengt. Auf diesem Wege gelang es aus einem 8 tägigen Urin 0.4 g reinen Mannit darzustellen, aus einem 14 tägigen Urin eines Hundes, der ausserdem täglich Morphium erhielt, sogar nahezu 3 g. Der wirkliche Mannitgehalt des Harns ist aber jedenfalls weit grösser, da bei dem beschriebenen Reinigungsprocees viel verloren geht.

Schotten.

Ueber die Tyrosinhydantoinsäure von M. Jaffé (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 306—314). Mit der Frage beschäftigt, ob bei Tyrosinfütterung ein Theil des Tyrosins im Organismus die Elemente der Cyansäure aufnimmt, um als Tyrosinhydantoinsäure im Harn auszutreten, hat der Verfasser diese Säure zunächst synthetisch dargestellt. Zu dem Ende wurde Tyrosin in Wasser aufgeschwemmt, bis fast zum Kochen erhitzt und so lange mit cyansaurem Kali versetzt, bis alles in Lösung gegangen war und auf Zusatz von Essigsäure zu einer Probe kein Tyrosin mehr abgeschieden wurde. Dann wurde die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, zum Syrup eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgekocht, der nach Verdunsten des Alkohols bleibende, zum Theil krystallisirende Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und die wässrige Lösung zur Krystallisation eingedampft. Aus concentrirter Lösung scheidet sich die Tyrosinhydantoinsäure, $C_{10}H_{12}N_2O_4$, in dicken, glashellen Nadeln ab, aus verdünnten in rhombischen Prismen, die eine Länge von $\frac{1}{2}$ Zoll erreichen. Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in reinem Aether. Ihre Lösung besitzt stark saure Reaktion und sauren Geschmack. Sie beginnt bei 154° zu schmelzen, ist aber bei 170° noch nicht vollständig flüssig. Das Kaliumsalz der Säure wird aus alkoholischer Lösung durch Benzol in durchsichtigen Blättchen und Tafeln ausgeschieden, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Mit den Oxyden der schweren Metalle bildet die Säure in

Wasser unlösliche oder schwer lösliche Salze. Mit Millon's Reagens erwärmt färbt sich eine Lösung der Säure roth und scheidet einen dunkelrothen Niederschlag ab. Mit Barytwasser im Rohr auf 170° erhitzt zerfällt die Säure in Tyrosin, Kohlensäure und Ammoniak.

Schotten.

Analytische Chemie.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Körpern von P. Claësson (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 177). Die Methode gründet sich auf die völlige Oxydation der Substanzen in einem aus Sauerstoff und Stickoxyd gemischten Gasstrom. Das Stickoxyd wird in einem Kipp'schen Apparat aus Kupfer und Salpetersäure entwickelt. Das Verbrennungsrohr wird in im Originale näher beschriebener Weise mit Platinspiralen und einem Schiffchen mit rauchender Salpetersäure beschickt. Die Verbrennung wird in gleicher Weise wie eine Elementaranalyse ausgeführt. Die Färbung des Rohres zwischen dem Schiffchen, das die Substanz trägt, und dem, welches mit Salpetersäure gefüllt ist, zeigt, ob noch überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist. Die gebildete Schwefelsäure wird in einem mit Wasser gefüllten Kolben aufgefangen und kann, wenn wenigstens die zu analysirende Substanz kein Metall enthält, durch Titration mit Alkali bestimmt werden, nachdem der Inhalt der Vorlage (mit dem Waschwasser des Verbrennungsrohres) 2—3 mal mit Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdunstet worden ist.

Will.

Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas von Th. Poleck (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 171). Der Verfasser beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas, der vor andern zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Apparaten die Vorzüge hat, dass er sehr leicht zusammen zu stellen ist, ohne Unterbrechung funktioniert, kaum der Ueberwachung bedarf und die Verbrennung grösserer Gas-mengen gestattet. Im Uebrigen stimmt das Verfahren im Princip mit den meisten hierher gehörigen überein, nämlich in der vollständigen Verbrennung sämtlicher Schwefelverbindungen in atmosphärischer Luft zu schwefliger Säure, Oxydation derselben durch bromirte Natron-lauge zu Schwefelsäure und Bestimmung der letzteren als Baryumsulfat.

Eine mit dem Gasmesser verbundene Bunsen'sche Lampe wird unter ein weites, unten offenes Rohr in der Art gestellt, dass der Brenner etwa 2 cm hineinragt und das Gas mit nicht leuchtender und nicht allzu hoher Flamme verbrennt. Durch Aspiration mittelst einer

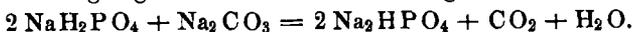
Wasserstrahlpumpe werden die Verbrennungsprodukte in 3 U-Röhren geführt, von denen die beiden ersten mit bromirter Kalilauge, die dritte mit nicht bromirter Lauge beschickt sind. Nach Beendigung des Versuches wird der Gasverbrauch am Gasometer abgelesen und die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Auf diese Weise kann sowohl im Rohgase, wie im gereinigten Leuchtgase die Gesamtmenge des Schwefels bestimmt werden. Wird dann der Schwefelwasserstoff und der Schwefelkohlenstoff in besonderen Operationen bestimmt und dann von dem Gesamtgehalt des Schwefels abgezogen, so entspricht die Differenz der Schwefelmenge, welche in Form von geschwefelten Kohlenwasserstoffen im Leuchtgas vorhanden ist.

Der Schwefelkohlenstoff wurde durch Ueberführung in die Triäthylphosphinverbindung bestimmt. Eine Untersuchung des Schwefelgehalts des Leuchtgases in den verschiedenen Stadien seiner Darstellung und Reinigung ergab: In 100 L Gas, unmittelbar an der Retorte, 0.600 g Schwefel, vor den Scrubbern 0.540 g, hinter denselben 0.464 g, hinter den Condensatoren 0.440 g und im gereinigten Gase, das frei von Schwefelwasserstoff war, 0.276 g Schwefel. WHL.

Eine neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten von A. Mollenda (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 155). Zur Bereitung von Superphosphat werden Knochen oder Rohphosphate mit so viel Schwefelsäure zersetzt, dass aus dem normalen phosphorsauren Kalk gerade saurer phosphorsaurer Kalk entsteht, so dass das käufliche Superphosphat nur selten noch freie Phosphorsäure oder Schwefelsäure enthält.

Der Verfasser hat versucht, die Menge der Phosphorsäure des sauren phosphorsauren Kalkes für solche Superphosphate, welche keine freie Säure enthalten, durch Titration mit kohlensaurem Natron zu ermitteln, indem der saure phosphorsaure Kalk mit dem Alkali so weit neutralisirt wird, dass sich nur das gewöhnliche phosphorsaure Natron bildet. Hierzu ist es nöthig, den Kalk des in der Superphosphatlösung vorhandenen Sulfats vor der Titration durch oxalsaures Natron auszufällen. Das kohlen saure Natron wird zu der zum Sieden erhitzten, zu titirenden Lösung so lange zugesetzt, bis die mit Lakmus gefärbte Flüssigkeit auch nach dem Erkalten blau bleibt. Die Art der Berechnung ergibt sich aus der Gleichung:



Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate zeigen eine gute Uebereinstimmung mit den auf gewichtsanalytischem Wege oder durch Titrirung mit essigsäurem Uranoxyd erhaltenen. Noch einfacher als mit kohlen saurem Natron lässt sich die wasserlösliche Phosphorsäure mit Halbnormal-Aetznatronlösung titiren. Diese kann in der

Kälte ausgeführt und deshalb auch zur Analyse der Ammoniaksuperphosphate verwendet werden. Enthält ein Phosphat freie Säure, so muss man der Lösung vor dem Zusatz des oxalsauren Natrons so viel Kalkwasser oder kohlen-saures Natron zusetzen bis eben eine Spur einer Trübung sichtbar wird. Bei der Titrirung mit Aetznatronlösung verwendet man zweckmässig Phenolphtalein oder Phenacetolin als Indicator.

vill.

Bestimmung der Phosphorsäure in präcipitirtem phosphorsaurem Kalk, sogenanntem Leimkalk von Alex. Stelling (*Repert. d. anal. Chem.* 1883, 105). Um eine genaue Bestimmung der Phosphorsäure in dem Präparate zu erlangen, muss dasselbe mit Soda und Salpeter geschmolzen werden.

Schertel.

Beitrag zur Kenntniss des Phosphorsäuregehalts baltischer Ackerböden und Torfarten von G. Thoms (*Sep.-Abdr. aus d. balt. Wochenschr.* 1883, No. 7, 1—33). Im Hinblick auf die in Tabelle No. I (s. d. Orig.) zusammengestellten und sonstigen zahlreichen Phosphorsäurebestimmungen spricht Verfasser seine Meinung folgendermaassen aus: 1. Der Phosphorsäuregehalt eines Bodens ist nicht allein maassgebend für die Fruchtbarkeit desselben, aber es steht wenigstens fest, dass alle sehr fruchtbaren Ackerböden auch einen hohen Phosphorsäuregehalt besitzen und zwar nicht unter 0.1—0.2 pCt. 2. Die Ackerböden der baltischen Ostseeprovinzen besitzen nur selten einen Phosphorsäuregehalt von 0.1 pCt. (in der Regel weniger), und es hängt damit zusammen, dass von derselben die höchste Fruchtbarkeitsstufe kaum jemals erreicht worden ist. — In einer zweiten Tabelle finden wir den Kali-, Phosphorsäure- und Stickstoffgehalt baltischer Torfarten zusammengestellt.

Gabriel.

Prüfung des bromsauren Kaliums von G. Vulpius (*Arch. Pharm.* 21, 186—190) geschieht bekannter Weise durch Zusammenbringen mit Jodkalium und Salzsäure und Titration des in Freiheit gesetzten Jodes.

Gabriel.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium und Phenolphtalein, als Indicator, von Carl A. M. Balling (*Chem. Ztg.* 1883, 453—454). Die nach der Entfernung der eventuell begleitenden Metalle resultirende saure Zinklösung wird genau neutralisirt, indem man sie mit einem Tropfen Rosolsäure gelb färbt und vorsichtig so lange Alkali hinzufügt, bis die Lösung entfärbt und schliesslich klar und wasserhell geworden ist. Darnach titirt man mit Natriumsulfid unter Zusatz von Phenolphtalein (vergl. diese Berichte XIV, 1728). Gleichzeitig vorhandenes Eisenoxyd ist durch Fällen mit Baryumcarbonat (die zinkhaltige Fällung muss abfiltrirt, gelöst und nochmals gefällt werden) zu entfernen und aus

den vereinigten Filtraten die freie Kohlensäure durch Kochen auszutreiben; ein Auskochen mit Brom wird nothwendig, wenn Mangan anwesend ist.

Gabriel.

Pyrological Notes von W. A. Ross (*Chem. News.* 47, 186). Eine mit Titansäure in der Reduktionsflamme gesättigte Boraxperle kann emailblau geflattert werden. Verfasser schlägt vor, die umgekehrte Reaktion zur Auffindung von Borsäure zu benutzen, indem in eine mit Titansäure gesättigte Sodaperle die zu untersuchende Substanz eingetragen wird. Bei Untersuchung von Turmalin war das feine Pulver derselben zuvor mit glasiger Phosphorsäure auf Holzkohle aufgeschlossen und dann mit der Titansäureperle zusammengeschmolzen worden. Die schwach blaue Färbung zeigte sich nach Behandlung der Schmelze mit Wasser.

Schertel.

Ueber die quantitative Bestimmung sehr kleiner Silbermengen von C. F. Föhr (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 195). Das Verfahren besteht in einer Combination der Tiegelschmelzprobe oder der Concentrationsprobe mit der Löthrohrmessprobe und gestattet eine fast beliebige Genauigkeit, z. B. bei einer Einwage von 100 g für die Tiegelschmelzprobe eine Genauigkeit von 0.000005 pCt. Die Methode bewährt sich gerade für Silicate (z. B. ganz arme Dürrerze) sehr gut und nimmt nur $4\frac{1}{2}$ bis 5 Stunden in Anspruch. Der Verfasser hofft dieselbe bei den von Sandberger angeregten Untersuchungen über die Entstehung der Erzgänge zweckmässig verwerthen zu können.

Will.

Ueber Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff von E. Berglund (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 184—195). Eine ausführliche Untersuchung über die Möglichkeit Kupfer und Zink durch einmaliges Fällen mit Schwefelwasserstoff zu trennen hat im Wesentlichen in Uebereinstimmung mit den Mittheilungen von G. Larsen (*diese Berichte* XIV, 545) zu folgendem Verfahren geführt. Man bringt die gemischte Metallsalzlösung (Sulfat oder Chlorid) auf eine Concentration von circa 5 mg Metall (Kupfer und Zink) in 1 cm. Die Lösung darf verdünnter, aber nicht concentrirter sein. Man setzt $\frac{1}{5}$ Vol. Salzsäure (specifisches Gewicht 1.10) hinzu und fällt mit Schwefelwasserstoff in mässigem Ueberschuss. Der Salzsäurezusatz kann beliebig bis auf wenigstens 1 Volum erhöht werden. In zinkreichen Mischungen kann er auch auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{15}$ und noch weiter herabgesetzt werden. Das gefällte Schwefelkupfer ist unmittelbar zu filtriren, zuerst mit verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure (10 bis 20 Volum verdünntes Schwefelwasserstoffwasser auf 1 Volum Salzsäure), dann mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser (100 bis 120 Volum Wasser auf 1 Volum Schwefelwasserstoffwasser) auszuwaschen. Bei Mischungen,

welche weniger Zink als Kupfer enthalten, kann man bei Berechnung der Concentration der Lösung die Zinkmenge gleich der des Kupfers annehmen und $\frac{1}{10}$ Volum Salzsäure zusetzen, sonst aber in eben angegebener Weise verfahren. will.

Ueber das Kupferoxydhydrat von J. Löwe (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 220). Der Verfasser bestreitet die Angabe von Soxhlet, dass das Kupferoxydhydrat einer freiwilligen Zersetzung unter Wasserabgabe unterliege und glaubt unter Hinweis auf frühere diesbezügliche Mittheilungen, dass dasselbe zur Darstellung von Kupferlösungen für Zuckerbestimmungen den Vorzug vor Kupfervitriol verdiene. will.

Empfindliche Reaktionen auf Iridiumsälze von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 1336). Verfasser beschreibt drei derartige Reaktionen. 1. Man erhitzt die Iridiumlösung (Chlorid oder Sulfat) mit etwas concentrirter Schwefelsäure oder mit Kaliumbisulfat in einem Goldtiegel, bis weisse Dämpfe entweichen, löst die Masse in heissem Wasser und setzt Kalilauge bis fast zur Neutralität hinzu. Beim Aufkochen scheidet sich rosafarbenes Iridiumsulfat ab. Die Reaction tritt noch ein, wenn $\frac{1}{40}$ mg Iridiumsalz in 50 g Kaliumbisulfat vertheilt ist. 2. Man erhitzt das Iridiumsalz mit etwas concentrirter Schwefelsäure bis die Dämpfe der Schwefelsäure nicht mehr reichlich auftreten und fügt zu der vom Feuer entfernten Masse Ammoniumnitrat in kleinen Portionen hinzu. Die Masse färbt sich blau und löst sich in Wasser mit blauer Farbe. $\frac{1}{1000}$ mg Iridiumsalz genügt, um die Färbung hervorzurufen. 3. Man setzt zu dem mit Schwefelsäure erhitzten Iridiumsalz etwas Salmiak und gleich darauf Ammoniumnitrat und nimmt vom Feuer, wenn noch etwas Nitrat unzersetzt ist. Die Masse färbt sich rosenroth und ist in reinem Wasser löslich, nicht in gesättigter Ammoniumbisulfatlösung. Zu erkennen ist noch $\frac{1}{1000}$ mg Iridiumsalz. Pinner.

Chemische Untersuchung Kiew'scher Thone von S. Bogdanow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1883 (1) 159). Verfasser untersuchte folgende drei verschiedene Thone, die alle in den Schichten der tertiären Formation des Gouvernements Kiew verbreitet sind. 1. Weissen Porzellanthon von Zwenigorodsk. 2. Bunten Kiew'schen Thon und 3. Blauen Kiew'schen Thon. Ausserdem wurde auch noch 4. der Löss von Kiew, der die oberste Schicht des dortigen Diluvialniederschlags bildet, untersucht. Die Bestimmung des hygroskopischen Wassers geschah durch Trocknen der Thone über Schwefelsäure, da mit Hilfe derselben, wie durch besondere Versuche festgestellt worden war, bequemer und genauere Resultate erzielt wurden, als durch Anwendung von Pottasche, Calciumchlorid, entwässertem Gypse, Erwärmung oder Luftverdünnung. Folgende Tabelle zeigt die elementare Zusammensetzung der Thone:

	Weisser	Bunter	Blauer	Löss
H ₂ O (hygroskopisches) .	0.84	6.19	1.91	1.09 pCt.
H ₂ O (Hydrat-)	14.10	7.44	2.76	1.43 »
SiO ₂	46.17	60.73	49.96	76.98 »
Al ₂ O ₃	37.95	16.02	7.33	6.96 »
Fe ₂ O ₃	0.46	7.24	3.39	2.18 »
FeO	—	—	0.47	— »
P ₂ O ₅	—	Spuren	0.11	0.11 »
CaO	0.39	1.25	16.74	4.82 »
MgO	Spuren	0.63	1.03	1.23 »
K ₂ O	—	0.30	1.24	0.66 »
Na ₂ O	—		0.94	0.80 »
CO ₂	—	Spuren	12.80	3.62 »
SO ₃	—	—	0.92	— »
Cl	—	} Spuren	0.15	} Spuren
NH ₃	—		} Spuren	
Organische Stoffe	Spuren			
Summa	99.91	100.06	99.75	99.88 pCt.

Weiterhin spricht Verfasser im Allgemeinen über die Bestimmung der näheren Bestandtheile der Thone, über die Methoden die dazu benutzt werden und giebt endlich in folgender Tabelle eine vergleichende Uebersicht über die wichtigsten der näheren Bestandtheile der Thone:

	Weisser	Bunter	Blauer	Löss
CaCO ₃ + MgCO ₃	—	Spuren	29.56	8.08 pCt.
Brauneisenstein	0.54	8.67	4.04	1.53 »
Kaoline	96.87	48.89	17.28	5.44 »
Quarzsand	1.45	31.82	32.71	} 84.42 »
Andere Silikate	0.83	10.28	13.71	
Nichtsilikate	—	0.28	2.52	0.25 »
Summa	99.69	99.94	99.82	99.72 pCt.

Unter Kaolin ist das Hydrat des kieselsauren Aluminiums von der Formel Al₂O₃ . 2SiO₂ . 2H₂O zu verstehen, wobei jedoch das Verhältniss 1:2:2 bedeutend wechseln kann.

Jawein.

Zusammensetzung des das Erdöl begleitenden und aus Schlammvulkanen ausströmenden Wassers von A. Potilitzin II. (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1883 (1) 179). Verfasser theilt weitere Analysen von, das kaukasische Erdöl (Naphta) begleitendem Wasser mit (*diese Berichte* XV, 3099). Untersucht war diesmal Wasser aus dem Schlammvulkan von Nabambrebis und aus der Erdölquelle »Blaschebi«, welche beide im Gouvernement von Tiflis liegen. Als Bestandtheile wurden bestimmt:

	Nabambrebis	Blaschebi	
Fester Rückstand nach dem Trocknen bei	100°	4.032	4.2849 pCt.
	120°	3.7927	4.0984 »
Natriumchlorid		3.3273	3.7898 »
Kohlensaures Natrium		0.0798	0.0140 »
Calciumchlorid		0.0648	0.1046 »
Magnesiumchlorid		0.05156	0.0620 »
Magnesiumbromid		0.0092	0.0105 »
Magnesiumjodid		0.00385	0.0341 »
Kohlensaures Magnesium		0.2337	0.0058 »
Eisenoxyd		0.0029	0.0009 »
Kieselerde		0.0077	0.0020 »

Organische Stoffe, allem Anscheine nach gleichfalls Salze von Fettsäuren wurden, in ganz unbedeutender Menge, nur im Wasser von Nabambrebis aufgefunden. Vorliegende Analysen bestätigen wieder den schon früher vom Verfasser hervorgehobenen Umstand, dass die das Erdöl begleitenden Wasser ein besonderes Interesse durch ihren reichen Jodgehalt erwecken.

Jawein.

Zur Wasseranalyse von Leroy W. Mc. Cay (*Chem. News* 47, 195). Bei Anwendung von Tidy's Verfahren wird der Ueberschuss von Permanganat nicht durch Jodkalium und Natriumhyposulfit, sondern durch das Eisendoppelsalz zurückgemessen.

Schertel.

Die Bestimmung des Zuckers in der Rübe geschieht, wie Edmund v. Lippmann (*Chem. Ztg.* 1883, 435) mittheilt, nach Stammer in der Weise, dass man das Untersuchungsobject durch einen (später zu beschreibenden Apparat) in einen salbenartigen, unfühlbaren Brei verwandelt, 100 g desselben mit 92 procentigem Alkohol auf 386 ccm verdünnt (inclusive 8ccm Bleiessig), filtrirt und polarisirt. Bezüglich der Zahl 386 sei bemerkt: da im Polarisationsinstrument 26.048 g Zucker zu je 100 ccm gelöst 100 anzeigen, so entfällt auf 100 g Substanz unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das in 26.048 g Rübenbrei enthaltene Mark 0.6 ccm einnimmt, um welchen Betrag man am besten den Inhalt des Messgefäßes direct vermehrt, ein Volumen von 386 ccm.

Gabriel.

Nachweisung und Bestimmung der Pikrinsäure von G. Christel (*Arch. Pharm.* 21, 190—200). $\frac{1}{20}$ mg. Pikrinsäure in 5 ccm Wasser giebt mit Bleiessig starke Opalisierung, später schwachen aber noch deutlich gelben Niederschlag. Behufs Nachweises der Säure im Bier wird selbiges zur Syrupsconsistenz verdunstet, der Rückstand mehrmals mit Alkohol extrahirt, die nach der Verdunstung der Extrakte bleibenden Rückstände mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether aus-

geschüttelt, welcher die Pikrinsäure aufnimmt. Zur quantitativen Bestimmung wird die Lösung der Säure durch Cyankalium in Phenylpurpursäure [Isopurpursäure] verwandelt und die auftretende Färbung mit der in Lösungen von bekanntem Gehalt an Pikrinsäure entstehenden verglichen.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Edw. Bramwell in St. Helens. Rösten von Pyriten. (Engl. P. 2748 vom 12. Juni 1882.) Der Erfinder bezweckt, die Kiese möglichst vollständig abzurösten, möglichst concentrirte schweflige Säure zu erhalten, das Chargiren und Entleeren der Oefen zu erleichtern und das Entweichen von schwefliger Säure aus den Oefen zu verhindern. Um dies zu erreichen, kommt die Röstluft mit verschiedenen Mengen Kies in Berührung, zuerst mit schwefelreichen, zuletzt mit nahezu erschöpften (so ist es in der Patentschrift angegeben, vermuthlich ist das Umgekehrte gemeint). Ein System von Oefen ist deshalb ringförmig oder in parallelen Reihen angeordnet, durch welche die Verbrennungsluft strömt. Dabei wird die Verbindung der Oefen durch Röhren hergestellt oder unterbrochen, so dass jeder Ofen in dem System einmal der erste für den Eintritt der frischen Luft wird. An den Oefen sind oberhalb der Roste noch Oeffnungen vorgesehen, um, wenn nöthig, noch mehr Luft einzulassen.

F. J. Bolton in London. Darstellung von Aetznatron und Strontiumcarbonat aus Coelestin. (Engl. P. 2708 vom 9. Juni 1882.) Der Coelestin wird wie gewöhnlich reducirt. Beim Ablaugen mit heissem Wasser geht das Sulfid theilweise in Aetzstrontian und Polysulfid über. Ersteres krystallisirt beim Abkühlen der heissen Lösung aus. Die von den Krystallen getrennte Lösung wird mit Kohlensäure behandelt. Um den jetzt noch in Lösung befindlichen Strontian zu gewinnen, lässt man von dem gefällten Carbonat die Lösung in ein Gefäss fließen, wo sie mit Ammoniumcarbonat oder Kohlensäure und Ammoniak in Berührung kommt. Aus den entstandenen Ammoniumsulfiden wird durch Destillation mit Kalk das Ammoniak wiedergewonnen. Wenn kein Aetzstrontian gewonnen werden soll, so behandelt man das gepulverte Sulfat angefeuchtet mit Kohlensäure und Ammoniak oder man behandelt das Reduktionsprodukt ebenso.