

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Aenderung des Volumens und des Brechungs-exponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck von G. Quincke (*Ann. Chem. Phys.* N. F. XIX, 401). Verfasser hat mit den schärfsten Hilfsmitteln gleichzeitig die Aenderungen des Volumens und des Brechungsexponenten einer Reihe von Flüssigkeiten bestimmt, welche durch hydrostatischen Druck (kleiner als eine Atmosphäre) hervorgebracht werden können. Jene beiden Eigenschaften sollen bekanntlich in einfacher Beziehung zu einander stehen, deren Form aber noch streitig ist. Auf diese Beziehung gründen sich die theoretischen Betrachtungen über die Molekularrefraktion chemischer Verbindungen. Darum sei aus den Resultaten des Verfassers erwähnt, dass dieselben die Gleichung $n - 1/d = \text{const.}$ zu stützen scheinen; die ältere Formel $n^2 - 1/d = \text{const.}$, sowie die neuerdings aufgestellte $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$ werden durch die erhaltenen Zahlen sehr unvollkommen befriedigt.

Horstmann.

Ueber die Wärmeausdehnung des Kaliums, des Natriums und deren Legirung im festen und im geschmolzenen Zustande von E. B. Hagen (*Ann. Chem. Phys.* N. F. XIX, 436). Die Ausdehnung des festen Kaliums und Natriums erfolgt nahezu proportional der Temperaturzunahme. Die Ausdehnungscoefficienten sind grösser als für alle anderen bisher untersuchten Metalle (0.0000731 für Na, und 0.0000833 für K). Im geschmolzenen Zustande dehnen sich die beiden Metalle stärker aus als im festen. Beim Schmelzen zeigen dieselben, wie auch ihre Legirung von der Zusammensetzung KNa, eine beträchtliche Volumvergrösserung.

Horstmann.

Studien über die Verbrennung explosiver Gasmischungen von Mallard und Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* 39, 98, 268, 369, 572). Ueber die Resultate dieser Arbeit, soweit sie hier von Interesse sind, ist bereits nach den kürzeren Mittheilungen in den *Compt. rend.* berichtet (*diese Berichte* XV, 76, 349).

Horstmann.

Thermische Studien über die Auflösung der Fluorwasserstoffsäure in Wasser von Guntz (*Compt. rend.* XCVI, 1659). Die Versuche des Verfassers sind nach der Mischungsmethode angestellt; die Thermometer waren gegen die Einwirkung des Fluorwasserstoffs durch Platinhülsen ohne Löthung, die mit Quecksilber gefüllt wurden, geschützt. Es fand sich die Lösungswärme in ca. 400 H₂O

für gasförmige Fluorwasserstoffsäure 11.8 Cal.

für flüssige „ „ 4.56 „

Die Verdampfungswärme der flüssigen Säure beträgt daher 7.24 Cal. Der grösste Theil der Lösungswärme wird bereits bei der Auflösung in 2H₂O entwickelt; die Verdünnung einer Lösung Fl. H + 12H₂O auf 400H₂O bringt keine merkliche Wärmewirkung mehr hervor. — Die Lösungs- und Verdünnungswärme ist erheblich kleiner als die entsprechenden Wärmewerthe für die anderen Halogenwasserstoffverbindungen.

Horstmann.

Umwandlung von Glycolid in Glycolsäure von de Forcrand (*Compt. rend.* XCVI, 1661). Glycolid, C₂H₂O₂, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht und rasch in verdünnter Natronlauge und geht dabei vollständig in Natriumglycolat über, wie Verfasser durch besondere Versuche constatirt hat. Der Wärmewerth dieser Reaction ist bei 13° im Mittel 11.96 Calorien. Daraus berechnet sich mit Hilfe der bekannten Neutralisations- und Lösungswärme des Glycolates der Wärmewerth für den Uebergang des Glycolids in feste Glycolsäure (C₂H₂O₂, H₂O) = 1.12 Cal.

Horstmann.

Ueber die Prout'sche Hypothese von Maximilian Gerber (*Bull. soc. chim.* 39, 562—572). Nach des Verfassers Ansicht sind sämtliche Atomgewichte einfache Multipla einer der folgenden vier Zahlen, $d_1 = 0.769$, $d_2 = 1.995$, $d_3 = 1.559$, $d_4 = 1.245$, und zwar gilt d_1 für die monoatomen, d_2 für die tetraatomen Elemente, sowie für die Erdalkalien und die dem Sauerstoff und Kohlenstoff verwandten Stoffe; d_3 für die drei- und fünfwerthigen Elemente, d_4 für die Metalle im engeren Sinne. Zwischen jenen vier Einheiten lässt sich folgendes Verhältniss erkennen, $d_1 : d_2 : d_3 : d_4 = 10/13 : 2 : (3/4)^2 : 5/4$.

Gabriel.

Ueber den Gefrierpunkt saurer Lösungen von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 96, 1653). Verfasser hat früher nachgewiesen, dass die starken Mineralsäuren, die fixen Alkalien, die Salze der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser gelöst, eine Erniedrigung des Gefrierpunktes bewirken, welche auf 1 Molekül der betreffenden Substanz in 100 g Wasser berechnet, zwischen 33 und 43°, am häufigsten ca. 37° beträgt, während Magnesiumsulfat, Schwefelwasserstoff und alle organischen Verbindungen eine Gefrierpunktserniedrigung von 17—20°

hervorrufen. In folgender Tabelle sind die untersuchten Säuren zusammengestellt und zwar die Gefrierpunkterniedrigung für je 1 g der Säure in 100 g Wasser gelöst (A) und die molekulare Erniedrigung (M. A.):

| M. | A. | M. A. | A. | M. A. |
|--|-------|-------|---|------------|
| 1) HCl (36.5) . . . | 1.006 | 36.7 | 2) H ₂ SO ₃ (82) . . . | 0.232 19.1 |
| HBr (81) | 0.464 | 37.6 | H ₂ S (34) | 0.560 19.2 |
| HJ (128) | 0.292 | 37.5 | HClO (52.5) . . | 0.304 16.0 |
| H ₂ SiF ₆ (144) . . | 0.317 | 45.6 | HJO ₃ (176) . . | 0.136 24.0 |
| HNO ₃ (63) . . . | 0.568 | 35.8 | HNO ₂ (47) . . . | 0.404 19.0 |
| HClO ₃ (84.5) . . | 0.431 | 36.4 | H ₃ PO ₃ (82) . . . | 0.291 23.9 |
| HClO ₄ (100.5) . | 0.387 | 38.7 | H ₃ AsO ₃ (126) . | 0.143 18.1 |
| H ₂ SO ₄ (98) . . . | 0.389 | 38.2 | H ₃ AsO ₄ (142) . | 0.160 22.8 |
| H ₂ SeO ₃ (129) . . | 0.291 | 37.6 | H ₃ BoO ₃ (62) . . | 0.330 20.5 |
| H ₂ SeO ₄ (145) . . | 0.268 | 38.9 | HCN (27) | 0.718 19.4 |
| H ₃ PO ₄ (98) . . . | 0.438 | 42.9 | CH ₂ O ₂ (46) . . | 0.419 19.3 |
| H ₃ P ₂ O ₆ (160) . | 0.264 | 42.2 | C ₃ H ₄ O ₃ (60) . . | 0.317 19.0 |
| (Metaphosphors.) | | | C ₄ H ₈ O ₂ (88) . . | 0.212 18.7 |
| | | | C ₂ H ₂ O ₄ (90) . . | 0.257 23.2 |
| | | | C ₄ H ₄ O ₆ (150) . | 0.130 19.5 |
| | | | C ₆ H ₈ O ₇ (192) . | 0.100 19.3 |

Mit Ausnahme der Metaphosphorsäure, deren Molekül verdoppelt worden ist, sind alle Säuren so geschrieben, wie es gewöhnlich geschieht. Aber auch das Natriummetaphosphat muss Na₂P₂O₆ geschrieben werden, wenn ihm die normale Gefriererniedrigungsfähigkeit von 37 zukommen soll. — Die Säuren der ersten Columnne vermögen, wie Verfasser an einer Anzahl derselben constatirt hat, die Säuren der zweiten Columnne vollständig aus ihren Salzen zu verdrängen, wenn ihre Menge hinreicht, die Base völlig zu sättigen. Pinner.

Beiträge zur Chemie der secundären Batterien von E. Frankland (*Royal Soc.* XXXV, 67—70). Um zu ermitteln, ob bei dem Vorgange in einer secundären Batterie occludirter Sauerstoff und Wasserstoff eine Rolle spiele, wurden beide Platten eines kleinen geladenen Elementes in Verbrennungsröhren eingeführt, vorsichtig erhitzt (das Bleihyperoxyd nicht bis an den Zersetzungspunkt, das reducirt Blei bis zum schmelzen) und das ausgetriebene Gas gesammelt und geprüft. Nur Spuren von Sauerstoff und Wasserstoff konnten entdeckt werden. — Verfasser hat beobachtet, dass während der »Bildung« eines secundären Elementes bedeutende Mengen von Schwefelsäure aus der Lösung verschwinden, manchmal selbst die gesammte Menge. Wird die Batterie geladen, so verstärkt sich die Säure im Elemente wieder und diese Zunahme geht stetig vor sich, bis das Maximum der La-

dung erreicht ist. Während der Entladung der Batterie findet ebenso stetig wieder Verminderung der Stärke der Säure statt. Der chemische Vorgang während der Ladung der Batterie stellt sich somit in folgender Weise dar: 1) Elektrolyse der Schwefelsäure (nach Bourgoïn: $\text{SO}_6\text{H}_6 = \text{SO}_3 + 3\text{O} + 3\text{H}_2$; siehe *Jahresbericht* 1869, 151), *Compt. rend.* 69, 890). 2. Zurückverwandlung des Schwefelsäureanhydrides in sechsbasische Schwefelsäure. 3. Chemische Wirkung auf die Bekleidung der + Polplatte: $\text{SO}_4\text{Pb} + \text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + \text{SO}_6\text{H}_6$. 4. Chemische Wirkung auf die - Polplatte: $\text{SO}_4\text{Pb} + \text{H}_2 + 2\text{O H}_2 = \text{Pb} + \text{SO}_6\text{H}_6$. Der Vorgang während der Entladung ist: 1. und 2. Elektrolyse der sechsbasischen Schwefelsäure und Verwandlung des ausgeschiedenen Anhydride in sechsbasische Säure. 3. Chemische Reaktion auf die Bekleidung der (vorher positiven, jetzt) negativen Elektrode: $\text{PbO}_2 + \text{H}_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$. Das hierbei entstehende Bleioxyd wird sofort in Bleisulfat verwandelt. 4. Chemische Reaktion auf die jetzt positive Elektrode: $\text{Pb} + \text{O} + \text{SO}_6\text{H}_6 = \text{SO}_4\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$. — Das Bleisulfat hat ein sehr geringes Leitungsvermögen, Bleihyperoxyd und Blei dagegen setzen dem Strome so geringes Hinderniss entgegen, dass er auch die äussersten Schichten der Elektrodenbekleidung beeinflussen kann, zumal beim gewöhnlichen Gebrauch der secundären Batterien die Entladung niemals eine vollständige ist, das Bleisulfat der Elektroden also stets mit Hyperoxyd beziehentlich metallischem Blei gemischt bleibt. — Kennt man das specifische Gewicht und somit den Gehalt der Schwefelsäure eines fertig gebildeten Elementes im entladene Zustand und in dem der stärksten Ladung, so hat man zu irgend einem Zeitpunkte nur das specifische Gewicht der Säure zu bestimmen, um das Verhältniss der momentanen Ladung zur Maximalladung und die Menge der aufgespeicherten Energie zu erfahren.

Schertel.

Absorption der ultra violetten Strahlen durch verschiedene Substanzen von G. D. Liveing und J. Dewar (*Royal Soc.* XXXV, 71). Die Verfasser bestimmten die Lage und die Länge der Absorptionsbänder für Chlor, Brom, Jod, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoffdampf, Tetrachlorkohlenstoff, Unterchlorsäure, ferner für eine Platte von Chromalaun, Glimmer, wie auf einer Quarzplatte erzeugte Silber- und Goldschicht, sowie für isländischen Doppelspath. Die Anordnung und Ergebnisse der Versuche müssen im Originale nachgesehen werden.

Schertel.

Verdunstung von Süsswasser und von Seewasser verschiedener Concentration von Dieulafait (*Compt. rend.* 96, 1655). Vor kurzem hat eine Commission der französischen Akademie in einem Gutachten über die Anlage eines Binnenmeers in Algerien angegeben,

dass man die Verdunstung des Seewassers zu 0.62 von der des Süswassers betragend annehmen könne. Daran anknüpfend theilt Verfasser mit, dass er Versuche mit Süswasser und mit Seewasser in Marseille in zwei neben einander befindlichen Gläsern ausgeführt habe und dass die Verdunstung in der ersten Zeit (bis zu 1—2 pCt.) wie 1:0.965 sich verhält, dann geringer wird u. s. f.

Hr. Jamin bemerkt hierzu (*Compt. rend.* 96, 1658), dass diese Versuche durchaus nichts beweisen, denn es handle sich um die Verdunstung bei sehr grosser Oberfläche. Da käme es denn auf die Schnelligkeit des Windes, die ursprüngliche Feuchtigkeit desselben an, und zumeist sei zu berücksichtigen, dass die Verdunstung auf den ersten Strecken (1—2 km) grösser sein muss als auf den folgenden Strecken und immer mehr abnehmen muss, je mehr die Luft durch das Streichen über Wasserflächen an Feuchtigkeit sich sättige. Die Verhältnisse seien demnach in der Wirklichkeit zu complicirt, um durch Versuche in kleinem Maassstabe irgend wie gelöst werden zu können.

Pinner.

Ueber die Darstellung einer reinen Bromwasserstoffsäure in kleinem Maassstabe von W. Grüning (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1883, 313—316). 100 g gröblich zerriebenes Bromkalium und 280 g Phosphorsäure von 1.304 specifischem Gewicht werden in einem etwa $\frac{1}{2}$ L. fassenden, mit Ableitungsrohr versehenen Kolben erhitzt; es geht anfangs Wasser, dann wässrige, schliesslich reine Bromwasserstoffsäure über.

Gabriel.

Ueber das Volumgewicht der concentrirten Schwefelsäure und deren Selengehalt von G. Lunge (*Chem. Industrie* 1883, 128). In Bezug auf seine mit P. Naef gemeinschaftlich publicirte Arbeit (*diese Berichte* XVI, 953) bemerkt der Verfasser berichtend, dass die dort hervorgehobene Differenz zwischen dem von ihm bestimmten Ausdehnungscoefficienten der Schwefelsäure (0.0010) und dem von W. Kohlrausch ermittelten nicht bestehe, weil der von letzterem Forscher angegebene Werth (0.00055) den procentischen Ausdehnungscoefficienten darstelle, der erstere dagegen die absolute Aenderung der Dichtigkeit. Ueberdem fügt er eine Notiz über Selengehalt käuflicher Schwefelsäuren bei.

Schertel.

Ueber Phosphoresquisulfid von G. Lemoine (*Compt. rend.* 96, 1630.) Verfasser erinnert daran, dass er bereits im Jahre 1865 das von ihm entdeckte Phosphoresquisulfid nicht nur mittelst rothen, sondern auch mittelst gelben Phosphors dargestellt hat, indem er das Subulfid P_4S auf etwas über 100° erhitzte. Ebenso hat er bereits damals die Dampfdichte des Sesquisulfids im Schwefeldampf und im

Cadmiumdampf bestimmt. Beide Thatsachen sind von Hrn. Isambert, der vor kurzem (vergl. *diese Berichte* XVI, Heft 10) eine Mittheilung über denselben Gegenstand veröffentlicht hat, übersehen worden. Ferner hält Hr. Lemoine die Subsulphide P_2S und P_4S für chemische Verbindungen und nimmt an, dass in ihnen der Phosphor in der gelben Modifikation sich befinde, während derselbe im P_2S_3 , P_2S_5 und dem von Ramme entdeckten P_3S_6 (*diese Berichte* XII, 940, 1350) in der rothen Modifikation enthalten sei.

Pinner.

Ueber die Subsulphide des Phosphors von Isambert (*Compt. rend.* 96, 1628). Verfasser giebt an, dass die Subsulphide P_2S und P_4S lediglich Gemische der beiden Elemente sind, dass Schwefel sich in Phosphor löst und den Schmelzpunkt desselben bis unter die gewöhnliche Temperatur herunterdrückt. Ebenso löst sich Phosphoresquisulfid, P_4S_3 , in Phosphor, indem beide sich sofort verflüssigen. Die niedrigste Schwefelverbindung des Phosphors ist das Sesquisulfid.

Pinner.

Notiz über die Baryumhydrate von H. Lescoeur (*Compt. rend.* 96, 1578). Um die verschiedenen Angaben, betreffend den Wassergehalt des Baryumhydrats, zu controlliren, hat Verfasser nach der Methode der Dampfspannung bei verschiedenen Temperaturen den Krystallwassergehalt des Hydrats bestimmt und gefunden, dass ausser dem $Ba(OH)_2$ nur zwei constante Verbindungen, $Ba(OH)_2 + H_2O$ und $+ 8H_2O$ existiren.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Kupfersulfids in Sulfomolybdaten von Debray (*Compt. rend.* 96, 1616). Verfasser hat gefunden, dass Schwefelkupfer in reichlicher Menge in sulfomolybdänsauren Alkalien löslich ist. Dabei scheinen sich bestimmte Verbindungen zu bilden. Denn setzt man zu einer ammoniakalischen Lösung von 20 g Ammoniummolybdat eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung (14 g), fügt zu der Lösung ein gleiches Volumen Ammoniumsulfhydrat, so löst sich der erst entstehende Niederschlag sofort wieder zu einer tief rothen Flüssigkeit, die beim Kochen nach einiger Zeit einen reichlichen, krystallinischen Absatz aus Schwefel, Molybdän, Kupfer und Ammoniak bestehend liefert.

Pinner.

Ueber das Atomgewicht des Mangans von James Dewar und Alexander Scott (*Royal soc.* XXXV, 44—48). Diese Atomgewichtsbestimmung wurde durch die Analyse des Silberpermanganates ausgeführt. Dieses Salz ist wasserfrei, durchaus nicht hygroskopisch und seiner Schwerlöslichkeit wegen durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten. Es wurde dargestellt entweder durch Umsetzung der warmen Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat oder durch

Zersetzung von Silbersulfat mit krystallisirtem Baryumpermanganat, welches selbst aus Chlorbaryum und Silberpermanganat bereitet worden war. Durch Erhitzen des Salzes und Bestimmen des Sauerstoffverlustes wurden keine befriedigenden Ergebnisse gewonnen, ebensowenig durch Reduktion des Salzes im Wasserstoffstrome. Schliesslich löste man das Silberpermanganat in verdünnter Salpetersäure in Gegenwart von ameisensaurem Natron oder salpetrigsauerm Kali — schweflige Säure gab, vielleicht wegen Schwerlöslichkeit des Silbersulfates, keine brauchbaren Resultate — und bestimmte das Silber durch Zusatz von nahe der äquivalenten Menge reinen Bromkaliums und Austitriren des geringen noch gelösten Restes mit äusserst verdünnter Bromkaliumlösung. Aus acht Bestimmungen, welche als Maximalwerth 55.083, als Minimalwerth 54.988 ergeben haben, wurde als mittlerer Werth 55.038 abgeleitet, wobei $O = 16$ und $Ag = 107.93$ angenommen wurde.

Schertel.

Aufnahme von Hydratwasser durch Eisenoxyd von C. F. Cross (*Chem. News* 47, 239). Eisenoxydhydrat, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, nahm aus einer gesättigten Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 16 und 22° C. innerhalb 67 Stunden die zur Bildung des Hydrates, $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, nöthige Menge Wassers auf. Nun blieb die Zusammensetzung längere Zeit constant; erst nach 38 Tagen wurde wieder eine Gewichtszunahme erkennbar und nach 192 Tagen war die Wasseraufnahme einem Hydrat $Fe_2O_3 \cdot 11H_2O$ entsprechend, welches in der Atmosphäre des Zimmers nach 6 Tagen noch unverändert war.

Schertel.

Ueber eine neue Art von Borwolframaten von D. Klein (*Bull. soc. chim.* 39, 581—582). Wird Natriumwolframat in siedender concentrirter Lösung mit $\frac{3}{4}$ Gewichtstheilen Borsäure behandelt, so resultirt nach wiederholten Krystallisationen eine schwere Mutterlauge, welche mit Baryumchlorid versetzt anscheinend orthorhombische Prismen eines bordeciwolframsauren Baryums $10WO_3, 2BaO, Bo_2O_3 + 20H_2O$ abscheidet (vgl. *diese Berichte* XVI, 1214).

Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der vanadin-sauren und phosphor-sauren Salze von C. Rammelsberg (*Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wissenschaften* 1883, 3—28). I. Vanadate der Alkalimetalle. Die basischen und normalen Salze sind auf trockenem Wege, die sauren aus jenen durch Einwirkung von Essigsäure oder Salpetersäure dargestellt. Verfasser hat bei seinen Mittheilungen die ihm zugängliche Originalabhandlung Norblad's (siehe auch *diese Berichte* VIII, 126) berücksichtigt. Ammoniumvanadate: Ein basischeres Salz als das normale konnte nicht dargestellt werden. Fünfhalf-fach saures Salz, $Am_4V_{10}O_{27} + 10 aq$, wird in schön rothen Krystallen des viergliedrigen Systemes erhalten, wenn man die Lösung des normalen

Salzes mit Essigsäure bis zur bleibenden rothgelben Farbe versetzt und freiwilliger Verdunstung überlässt. Siebendrittelfach saures Salz, $\text{Am}_3\text{V}_7\text{O}_{10} + 2 \text{ aq}$, wurde von Hauer als Divanadat beschrieben, vom Verfasser nur einmal aus essigsaurer Lösung in Gestalt eines pulverigen, gelbrothen, schwer löslichen Salzes gewonnen. Dreifach saures Salz, AmV_3O_8 , aus der Mutterlauge des fünfhalffachen sauren Salzes oder durch grösseren Zusatz von Essigsäure zum normalen Salz als gelbes, krystallisches Pulver erhalten. Hauer's wasserhaltiges Trivanadat darzustellen ist nicht gelungen.

Kaliumvanadate: Drittelvanadat, durch Zusammenschmelzen von 1 Molekül V_2O_5 und 3 Molekülen K_2CO_3 als gelblichweisse, krystallische Masse erhalten, welche durch Wasser in freie Basis und Halbvanadat zerlegt wird. Halbvanadat, $\text{K}_4\text{V}_3\text{O}_7 + 3 \text{ aq}$, krystallisirt aus der stark concentrirten, wässrigen, alkalischen Lösung des Drittelsalzes in weissen, undeutlichen Krystallen. Vierfüntelvanadat: Setzt man der Lösung des vorigen Salzes soviel Essigsäure zu, dass die auftretende Färbung nach längerem Erwärmen verschwindet, so erhält man beim Verdunsten weisse, kugelig gruppirte Krystalle: $\text{K}_{10}\text{V}_8\text{O}_{25} + 7 \text{ aq}$. Das normale Salz, $\text{KVO}_3 + 7 \text{ aq}$, wurde durch Schmelzen gleicher Moleküle, V_2O_5 und K_2CO_3 , Auflösen und Verdunsten in undeutlichen Krystallen erhalten. Norblad hatte durch Lösung von Vanadinsäure in Kalilauge, Neutralisiren mit Essigsäure und Eindampfen das wasserfreie Salz und überdem zwei Hydrate dargestellt. Anderthalbfach saures Salz, $\text{K}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + 2 \text{ aq}$, nur einmal erhalten, als zu der Lösung von KVO_3 Essigsäure gesetzt wurde. Braunrother, krystallischer Niederschlag. Zweifach saures Salz, $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_{11} + 4 \text{ aq}$, auch von Norblad beschrieben, scheidet sich in goldglänzenden Blättern oder Schuppen ab, wenn eine warme Lösung von normalem Salz mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzt wird und erkaltet. Beim Erhitzen schmilzt es unter Wasserverlust zu einer rothbraunen Masse. Aus der stark gefärbten Mutterlauge fällt beim Erhitzen ein gelbes pulveriges Salz, KV_3O_8 , während die Flüssigkeit sich entfärbt. (Auch von Norblad erwähnt sammt dem Hydrate $\text{KV}_3\text{O}_8 + 3 \text{ aq}$.)

Natriumvanadate: Das Drittelvanadat, $\text{Na}_3\text{VO}_4 + 16 \text{ aq}$, und das Halbvanadat, $\text{Na}_4\text{V}_3\text{O}_7 + 18 \text{ aq}$, sind von Roscoe dargestellt. Letzteres gehört dem sechsgliederigen Systeme an. Anderthalbfach saures Salz, $\text{Na}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + 16 \text{ aq}$, wird in rothen Krystallen erhalten, wenn zur Lösung des Halbvanadates Essigsäure bis zur intensiven Färbung gegeben wird. Die Krystalle gehören zum eingliedrigen Systeme und zerfallen an der Luft. Norblad erhielt mehrmals Krystalle derselben Sättigungsstufe mit nur 10 Molekülen Wasser. Fünfhalffach saures Salz, $2\text{Na}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27} + 7 \text{ aq}$, fällt aus der concentrirten warmen Lösung des Halbvanadates auf Zusatz überschüssiger

Essigsäure als braunrother, deutlich krystallischer Niederschlag. Ein von Norblad als Trivanadat beschriebenes Salz betrachtet der Verfasser auf Grund von Norblad's Analyse als $\text{Na}_6\text{V}_{16}\text{O}_{43} + 24\text{aq}$.

Lithiumvanadate: 1 Molekül Vanadinsäure und 3 Moleküle Lithiumcarbonat schmelzen auch bei Glühhitze nicht zusammen. Die Masse ist unlöslich. Die Lösung der Schmelze von 1 Molekül Vanadinsäure und 4 Molekülen Lithionnitrat liefert durch freiwillige Concentration weisse Krystallmassen von $\text{Li}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 4\text{aq}$. Das zweidrittel vanadinsaure Lithion wird aus Lösung des Drittelvanadates in möglichst wenig Salpetersäure in weissen, feinstrahligen Krystallgruppen von der Zusammensetzung $\text{Li}_6\text{V}_4\text{O}_{13} + 15\text{aq}$ erhalten. Normales Lithiumvanadat, $\text{LiVO}_3 + 2\text{aq}$, wird durch Lösen und Krystallisiren einer Schmelze von 1 Molekül Säure und 1 Molekül Lithiumcarbonat als gelblichweisse Salzmasse gewonnen. Versetzt man die Lösung des normalen Salzes mit wenig Essigsäure, so setzen sich nach starker Concentration durchsichtige, rothe, rasch verwitternde Krystalle, $\text{Li}_{10}\text{V}_{12}\text{O}_{35} + 30\text{aq}$, ab. Vierdrittel vanadinsaures Lithium wurde aus Lösungen des normalen und Drittelvanadates in verdünnter Essigsäure in kleinen, rothen, durchsichtigen Krystallen, die wahrscheinlich dem eingliedrigen Systeme angehören und nach der Formel $\text{Li}_6\text{V}_8\text{O}_{23} + 12\text{aq}$ zusammengesetzt sind, erhalten. Anderthalbfach vanadinsaures Lithium; wurde die Lösung des normalen Salzes mit etwas Salpetersäure versetzt, so erhielt man rothe (eingliedrige) Krystalle, $\text{Li}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + 15\text{aq}$, aus der essigsäuren Lösung dagegen ein braunrothes Salz mit nur 3 Molekülen Wasser. Fünfdrittelfach vanadinsaures Lithium schied sich beim Erwärmen der Mutterlauge von $\text{Li}_6\text{V}_8\text{O}_{23} + 12\text{aq}$ auf dem Wasserbade als körniges, orangerothes, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, $\text{Li}_3\text{V}_5\text{O}_{14} + 7\text{aq}$, aus. Ein von Norblad beschriebenes Lithiumdivanadat ist nach dem Verfasser Fünfdrittelfachvanadat mit 12 Molekülen Wasser.

Trotz der Isomorphie der orthophosphorsauren und pyrophosphorsauren Salze mit den entsprechenden Sättigungsstufen der Vanadinsäure ist nach dem Verfasser ein direkter Vergleich der Phosphate und Vanadate nicht zulässig, weil die Vanadinsäure kein dreibasisches, der Phosphorsäure analoges Hydrat bildet, und die Salze $\text{R}'_3\text{VO}_4$ von Kalium und Natrium durch Wasser nicht in die freie Basis und $\text{HR}'_2\text{VO}_4$, sondern in ein minder basisches Salz ohne chemisch gebundenes Wasser übergeführt werden. Deshalb bezeichnet der Verfasser das Salz $\text{R}'\text{VO}_3$ als normales. Als selbständige Sättigungsstufen betrachtet Verfasser neben dem normalen Salze nur die Viertel-, Drittel- und Halbvandate, sowie die zweifach und dreifach sauren Vanadate; die übrigen sauren Salze erscheinen dann als Verbindungen verschiedener Sättigungsstufen. Ein vanadinsaures Vanadinoxid erhielt der Verfasser als schwarzen, mikrokrystallinischen Rückstand

beim Glühen einer schwarzen, oxydhaltigen Vanadinsäure mit Lithiumcarbonat und Auslaugen. Die Verbindung löste sich in verdünnter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, gab mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag und bei der Analyse mit der Formel $V_2O_5 + 2VO_2$ übereinstimmende Zahlen.

Ueber die Pyrophosphate des Natriums. Das saure Natriumpyrophosphat, welches von Graham und Schwarzenberg beschrieben worden ist, erhielt der Verfasser in ausgezeichneten Krystallen, als er die warme Lösung des normalen Pyrophosphates mit Essigsäure versetzte und abkühlen liess. Die farblosen, durchsichtigen, dem zweigliedrigen System zugehörigen Krystalle bilden ein Hydrat, $H_2Na_2P_2O_7 + 6aq$; über Schwefelsäure verlieren sie das gesammte Krystallwasser. Aus der Mutterlauge der Krystalle scheidet sich ein feinkrystallisches Doppelsalz von normalem und saurem Pyrophosphat, $Na_4P_2O_7, H_2Na_2P_2O_7 + 4aq$, aus. Die von Merling (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 18, 563) beschriebene Gewinnung reinen Lithionpyrophosphates ist vom Verfasser als richtig gefunden worden; die Darstellung eines sauren Lithionpyrophosphates ist ihm nicht gelungen. Dagegen konnte Lamy's Angabe, dass das Salz H_2TiPO_4 bei 240° sich in ein amorphes saures Pyrophosphat verwandle, nicht bestätigt werden. Ein saures Thalliumpyrophosphat, $H_2Tl_2P_2O_7$, wurde durch anhaltendes Erhitzen des Monothalliumphosphates (H_2TiPO_4) auf 275° erhalten; die Lösung erstarrte bei freiwilligem Verdunsten zu einer krystallischen Masse. Wird die Lösung mit Thalliumcarbonat versetzt, so erhält man im Exsiccator feine durchsichtige Nadeln des normalen Pyrophosphates, welches durch Wasser nicht zersetzt wird, wie Lamy behauptet. (Vergleiche auch Rammelsberg: Phosphate des Thalliums und Lithiums, *diese Berichte* XV, 2228). Diejenigen Salze der vorstehenden Arbeit, welche Krystallmessungen zuliessen, sind vom Verfasser krystallographisch bestimmt worden.

Schertel.

Einige Verbindungen des Antimon und Wismuth, welche zwei Halogene enthalten, von R. W. Atkinson (*Chem. Soc.* 1883, 289—292). Wird 1 Molekül Antimontrichlorid mit 3 Molekülen Bromkalium oder 1 Molekül Antimontribromid mit 3 Molekülen Chlorkalium gemischt, so entsteht stets nur die eine Verbindung $SbCl_3Br_3K_3 + 1\frac{1}{2} aq$ in gelben, rhombischen Pyramiden. Mit wenig Wasser liefert dieselbe ein Gemisch von $SbOCl$ und $SbOBr$, mit starker Salzsäure eine Krystallisation von Chlorkalium. Beim Erhitzen auf $200—300^\circ$ entweichen die Dämpfe einer Antimonverbindung und der weisse Rückstand enthält Chlor und Brom in gleichen Verhältnissen. Aus einer Mischung, welche Chlorantimon in geringem Ueberschusse enthielt, wurden lichtgelbe, rhombische Krystalle: $Sb_2Cl_6Br_3K_3 + 2 aq$, aus einer anderen, welche 2 Moleküle Antimonchlorür auf 3 Moleküle Brom-

kalium enthielt, oktaëdrische Krystalle von $\text{SbCl}_3\text{BrK} + \text{H}_2\text{O}$ erhalten. — Als Bromwismuth in einer gesättigten Lösung von Chlorkalium gelöst wurde, schieden sich nach einigem Stehen über Schwefelsäure Blättchen der Verbindung $\text{BiCl}_3\text{Br}_3\text{K}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ab. Schertel.

Bemerkungen über das violette Iridiumsulfat von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 1551). Im Anschluss an seine frühere Abhandlung über Iridiumkaliumsulfat theilt Verfasser mit, dass der blauviolette Niederschlag von Iridiumoxyd, den in der Lösung jenes Salzes Kalilauge hervorbringt, nur bei Luftzutritt und durch Oxydation erfolgt. Nach dem Trocknen und schon nach anhaltendem Kochen mit Wasser ist der Niederschlag nur theilweise in verdünnter Schwefelsäure löslich. Salzsäure löst den Niederschlag zu einer violetten Flüssigkeit auf, die allmählich blau, dann grün, schliesslich orange gelb wird. Pinner.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Malonsäure und Malonsäureäther von L. Claisen und L. Crismer (*Ann.* 218, 129—144). Wie Hr. Claisen in *diesen Berichten* (XIV, 348) mitgetheilt hat, wirkt Benzaldehyd auf Malonsäureäther bei Gegenwart von Salzsäure unter Wasserabspaltung und Bildung von Benzalmalonsäureäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (früher Benzylidenmalonsäureäther genannt) ein. In Chloroform gelöst addirt der Aether langsam Brom und liefert ein syrupdickes Dibromid. In gleicher Weise absorbirt der Aether Jodwasserstoffgas und liefert damit ein öliges Additionsprodukt. Beim Kochen mit Barytwasser wird der Aether verseift und neben Zimmtsäure entsteht Benzalmalonsäure. Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure zersetzt, wobei eine krystallinische Säure sich ausschied, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Verjagen des Aethers mit Chloroform ausgekocht, um die Zimmtsäure von der in Chloroform unlöslichen Benzalmalonsäure zu trennen. Die Letztere wurde alsdann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei der Verseifung wird übrigens ein Theil der Säure in Benzaldehyd und Malonsäure zerlegt. Die Benzalmalonsäure lässt sich leichter noch durch 8- bis 10stündiges Erwärmen eines Gemisches gleicher Theile von Benzaldehyd und Malonsäure auf dem Wasserbade darstellen. Die Säure bildet glasglänzende, dicke Prismen, ist schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Essigäther, Aceton, etwas schwerer in Essigsäure und Aether, kaum in Benzol, Chloroform und Ligroin löslich, schmilzt unter Zersetzung

in Kohlensäure und Zimmtsäure bei 195—196° und zerfällt beim Kochen mit Wasser zum grösseren Theil in Benzaldehyd und Malonsäure, zum kleineren Theil in Kohlensäure und Zimmtsäure. Ihre Salze, welche meist gut krystallisiren, sind gegen kochendes Wasser beständiger. Das Silbersalz, $C_{10}H_6O_4Ag_2$, ist ein weisser, kaum löslicher Niederschlag. Durch Natriumamalgam wird die Säure zu Benzylmalonsäure, $C_8H_6 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, reducirt. Dieselbe wurde aus der angesäuerten Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann aus Benzol umkrystallisirt und bildet weisse, bei 117° schmelzende Prismen, welche in höherer Temperatur unter Kohlensäureentwicklung sich zersetzen. Durch Brom wird Benzalmalonsäure nur bei Gegenwart von Wasser verändert und es bildet sich unter Kohlensäureentwicklung neben anderen Produkten bei 131—132° schmelzende (α -) Bromzimmtsäure.

Wendet man zur Verseifung des Benzalmalonsäureäthers statt Barytwasser alkoholische Kalilauge an, so erhält man nicht Benzalmalonsäure, sondern Aethoxymalonsäure, $C_8H_8 \cdot CH(O_2C_2H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$, deren Kaliumsalz in kurzen Prismen krystallisirt, deren Silbersalz, $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$, als Niederschlag erhalten wird und deren Baryumsalz auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadelchen bildet. Dagegen ist die freie Säure, welche in reinem Zustande nicht gewonnen werden konnte, sehr wenig beständig und geht leicht durch heisses Wasser, ebenso durch Erhitzen auf 110—120° in Benzalmalonsäure über.

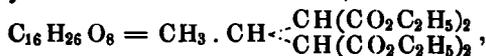
Auf Aethylmalonsäureäther wirkt Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure nicht ein.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Fettaldehyden auf Malonsäure und Aethylmalonat von T. Komnenos (*Ann.* 218, 145—169). Wenn man Malonsäure mit 2 Molekülen Paraldehyd und dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad am Rückflusskühler und unter dem Druck einer vorgelegten, etwa 300 mm langen Quecksilbersäule erwärmt, so entweicht Kohlensäure und bei der fraktionirten Destillation erhält man Crotonsäure und bei 282—284° siedend das Anhydrid einer Säure $C_8H_{10}O_4$, der Aethylidendiessigsäure. Wendet man vom Essigsäureanhydrid einen starken Ueberschuss an, so erhält man kaum Spuren von Crotonsäure und der Aethylidendiessigsäure, sondern reichliche Mengen von Aethylidendiacetat. In grösserer Menge erhält man Crotonsäure, wenn man Malonsäure mit Paraldehyd, der natürlich bei der Reaktion in Aldehyd übergeht, und Eisessig in einem mit aufsteigendem und durch Eis gekühlten Schlangengerohr verbundenen Gefässe erwärmt. In geringen Mengen entstehen die beiden Säuren beim Erhitzen von Aldehyd mit einer wässerigen Lösung von Malonsäure oder malonsaurem Kali.

Das Anhydrid der Aethylidendiessigsäure, $C_6H_8O_3$, bildet, aus kochendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, feine, bei 46° schmelzende Prismen, ist kaum löslich in kaltem Wasser, leicht und unter Uebergang in die Säure löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, kaum in Petroleumäther. Die freie Säure, $C_6H_{10}O_4$, krystallisirt aus mit Schwefelkohlenstoff versetztem heissem Chloroform in glasglänzenden Prismen oder Tafeln, schmilzt bei $85-86^\circ$, ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther löslich und zerfällt bei der Destillation in Wasser und ihr Anhydrid. Das Silbersalz, $C_6H_8O_4Ag_2$, ist ein kaum löslicher, pulveriger Niederschlag, das Calciumsalz, $C_6H_8O_4Ca$, eine ziemlich leicht lösliche Krystallmasse, das Bleisalz, $C_6H_8O_4Pb + \frac{1}{2}H_2O$, lange rhombische Nadelchen ($a:b:c = 0.6331:1:0.6072$). Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Eisenchlorid eine hellbraunrothe, mit Mercuronitrat und mit Bleisubacetat eine weisse Fällung. Die Aethylidendiessigsäure ist nach Verfasser $CH_3 \cdot CH \cdot (CH_2CO_2H)_2$, d. h. β -Methylglutarsäure.

Erhitzt man Malonsäureäther mit Paraldehyd oder besser mit Acetaldehyd (2 Moleküle) und Essigsäureanhydrid ($1\frac{1}{2}$ Moleküle) in geschlossenen Gefässen an 100° , destillirt zunächst unter gewöhnlichem Luftdruck die niedrig siedenden Antheile ab und fraktionirt den über 210° siedenden Theil im Vacuum, so erhält man als Hauptprodukt Aethylidenmalonsäureäther, $CH_3 \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, als ein farbloses, unter 17 mm Druck bei $115-118^\circ$ siedendes, angenehm, etwas nach Campher riechendes Oel. Neben diesem Aether entsteht, jedoch erst bei der Fraktionirung durch Einwirkung von Malonsäureäther auf Aethylidenmalonsäureäther, wie besondere Versuche kennen lehrten, Aethylidendimalonsäureäther,



ein dickes, bei gewöhnlichem Druck nicht destillirbares Oel, welches bei 20 mm Druck bei $209-212^\circ$ übergeht. Der Aethylidenmalonsäureäther liefert bei der Verseifung mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur neben schwer löslichen Barytsalzen, unter denen malonsaures Baryum sich befindet, ein leicht lösliches Baryumsalz, welches mit Alkohol gefällt und in das Silbersalz übergeführt wurde. Dieses hatte die Zusammensetzung $C_6H_8O_5Ag_2$ und ist ebenso wie das Baryumsalz amorph. Die Verseifung mit wässrig alkoholischer Kalilauge lieferte Salze, die mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt wurden. Aus den erhaltenen freien Säuren konnte durch Ausschütteln mit Aether und Destilliren nur die Aethylidendiessigsäure isolirt werden. Auch aus dem Aethylidendimalonsäureäther konnte durch Verseifen mit Kalilauge und Destillation der freigemachten Säuren, die wie oben unter Kohlen-

säureentwicklung erfolgt, nur Aethylidendiessigsäure in reinem Zustande gewonnen werden.

Durch Erwärmen von Propionaldehyd, Malonsäure und dem halben Gewicht Eisessig wurde Propylidenessigsäure und Propylidendiessigsäure gewonnen. Die Propylidenessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, siedet bei $194-198^\circ$, besitzt crotonsäureartigen Geruch, ist wenig löslich in Wasser, dickflüssig und hat das spezifische Gewicht 0.9922 bei 15° . Das Silbersalz, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$, ist ein auch in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Die Propylidendiessigsäure (β -Aethylglutarsäure), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, wurde durch Auskochen des bei $240-300^\circ$ übergelenden Oeles mit Wasser, längeres Erhitzen der wässerigen Lösung mit Wasserdampf zur Entfernung flüchtiger Produkte, und Eindampfen der Lösung gereinigt. Es krystallisiert aus Chloroform in kleinen Prismen, schmilzt bei 66 bis 67° und ist leicht in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform löslich. Die Ausbeute an diesen beiden Säuren ist gering.

Methylal, Malonsäure und Eisessig mit Schwefelsäure versetzt und bei 0° stehen gelassen, lieferten kein greifbares Produkt; Chloral und Malonsäureäther geben mit Essigsäureanhydrid auf $150-160^\circ$ erhitzt, Trichloräthylidenmalonsäureäther, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welches im Vacuum- (23 mm) bei $160-164^\circ$ destillirt; malonsaures Silber giebt mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Dichloressigsäure gekocht unter Kohlensäureentwicklung neben Chlorsilber Fumarsäure.

Pinner.

Condensationen des Acetessigäthers mit Aldehyden von L. Claisen und F. E. Matthews (*Ann.* 218, 170—185). Ausser dem durch Einleiten von Salzsäuregas in ein äquimolekulares Gemisch von Acetaldehyd und Acetessigäther entstehenden und bereits in *diesen Berichten* (XIV, 345) beschriebenen Acetäthylidenessigäther (α -Acet-

crotonsäureäther), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, haben Verfasser folgende

Verbindungen dargestellt. Acetisobutylidenessigäther,



aus Isobutylaldehyd und Acetessigäther mittelst Salzsäure erhalten, ist eine pfefferminzartig riechende, bei $219-222^\circ$ siedende Flüssigkeit. Acetisamylidenessigäther, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{O}_3$, eine unter geringer Zersetzung bei $237-241^\circ$ siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0.9612 bei 15° . Acettrichloräthylidenessigäther, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{C}_2\text{HCl}_3)\text{O}_3$, durch Erhitzen von Chloralanhydrid und Acetessigäther mit Essigsäureanhydrid gewonnen, ist nur im Vacuum destillirbar und hat das spezifische Gewicht 1.342 bei 15° . Acetallylidenessig-

äther konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Acetfurfuralessigäther, $C_6H_8(C_3H_4O)_3$, wie die aus Chloral dargestellte Verbindung gewonnen, krystallisirt nach dem Fraktioniren im Vacuum in diamantglänzenden, rhombischen Tafeln ($a : b : c = 0.439 : 1 : 0.46454$; Formen: $2P\infty$, $P\bar{2}$, $\infty P\bar{x}$, $\infty P\infty$, ∞P), schmilzt bei 62° , destillirt bei 30 mm Druck bei $188-189^\circ$ und ist leicht in Alkohol, Essigsäure, Chloroform, Benzol, schwerer in Aether, noch schwieriger in Ligroin löslich.

Bei den durch Salzsäure vermittelten Condensationen des Acetessigäthers entstehen zunächst chlorhaltige Produkte, indem wahrscheinlich aus dem Aldehyd und Salzsäure sich das Chlorhydrin, $R \cdot CH(OH)Cl$, bildet und dieses mit dem Acetessigäther unter Wasserabspaltung in $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot \begin{matrix} CHClR \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ übergeht. Diese chlorhaltigen Produkte zersetzen sich bei der Destillation. Sie lassen sich jedoch isoliren, wenn man das mit Salzsäure behandelte Produkt nach mehrtägigem Stehen nochmal mit Salzsäure sättigt, nach abermaligem Stehen in Eiswasser gießt und das bald erstarrende Produkt mit Wasser und mit etwas Petroleumäther wäscht. Aus Benzaldehyd und Acetessigäther erhält man so zwei isomere Verbindungen $C_{13}H_{15}ClO_3$, von denen die eine in Petroleumäther leicht löslich ist und bei $40-41^\circ$ schmilzt, die andere darin schwer sich löst und bei $71-72^\circ$ schmilzt. Beide hauchen an feuchter Luft Salzsäure aus.

Sättigt man ein Gemisch von Benzaldehyd und Aethylacetessigäther mit Salzsäuregas und lässt es 8 bis 10 Tage stehen, so bildet sich zu etwa $\frac{1}{4}$ Benzalacetäthylelessigäther, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, welcher bei 22 mm Druck bei circa $210-220^\circ$ siedet. In gleicher Weise entsteht aus Benzaldehyd und Diäthylacetessigäther der Benzalacetdiäthylelessigäther, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, welcher im Vacuum (16 mm) bei $200-205^\circ$ übergehend, eine farblose, bei $101-102^\circ$ schmelzende Krystallmasse bildet, leicht in Aether und Chloroform, schwerer in Alkohol und Petroleumäther sich löst und durch Brom in ein bei 55° schmelzendes Dibromid sich umwandelt. Dieselbe Verbindung entsteht beim Behandeln des Benzalacetäthylelessigäthers mit Natriumäthylat und Jodäthyl.

Pinner.

Ueber einige zur Gruppe der Kreatine und Kreatinine gehörende Verbindungen von E. Duvillier (*Compt. rend.* 96, 1583). Durch Zusammenstehenlassen von α -Methylamido- und α -Aethylamidocaprönsäure mit Cyanamid hat Verfasser die entsprechenden Cyamidine oder Kreatinine erhalten. Das α -Methylamidocaprocyanidin, $C_8H_{15}N_3O = C(NH) \cdot \begin{matrix} NCH_3 \\ NH \end{matrix} \cdot C_6H_{10}O$, ist ein wenig in kaltem,

ziemlich in heissem Wasser, sehr leicht in Weingeist lösliches Pulver; die entsprechende Aethylverbindung, $C_9H_{17}N_3O$, bildet Nadeln von gleicher Löslichkeit. Ferner wurden einige Salze des α -Oxybutyrocyamins (vergl. *diese Berichte* XIII, 1989) dargestellt. Das freie Cyamin löst sich bei 15° in 181 Theile Wasser. Das Chlorhydrat hinterbleibt als nicht krystallisirender Syrup. Das wenig in Alkohol, mässig in Wasser lösliche Sulfat, $(C_5H_{11}N_3O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, bildet dem Kaliumsulfat ähnliche Krystalle. Sublimat und salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugen in der Lösung des Cyamins erst nach Zusatz eines Tropfens Kalilauge Niederschläge.

Pinner.

Ueber einige Umwandlungsprodukte der Glutarsäure oder normalen Brenzweinsäure von O. Bernheimer (*Gazz. chim.* XII, 281). Glutarimid, $C_5H_7NO_2$, wird dargestellt durch Erhitzen von glutarsaurem Ammoniak im Oelbad auf $175-180^\circ$. Die Masse wird mit siedendem Alkohol ausgezogen, beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Glutarimid in glänzenden, bei $151-152^\circ$ schmelzenden Blättchen ab. Es sublimirt unzersetzt, ist in Wasser und in siedendem Benzol löslich, in Aether fast unlöslich. Bei der Destillation des Glutarimids über Zinkstaub erhielt man eine Flüssigkeit, welche neben einem Kohlenwasserstoff eine Base enthält. Durch Behandlung dieses Destillationsproduktes mit Zinn und Salzsäure wurde in sehr kleiner Menge eine Base von den Eigenschaften des Piperidins erhalten. Wird Glutarimid mit Phosphorpentachlorid auf $50-60^\circ$ erwärmt, so entsteht neben Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff eine dunkle Flüssigkeit, aus welcher Petroleumäther ein krystallinisches Produkt ansieht. Dasselbe, durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisiren ans verdünntem Alkohol gereinigt, bildet Nadeln, welche gegen 60° schmelzen und die Zusammensetzung $C_5H_6Cl_3N$ besitzen. Durch Erhitzen dieses Chlorids mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° wurde eine bei $148-150^\circ$ siedende Flüssigkeit erhalten, welche annähernd die einem Monochlorpyridin entsprechenden analytischen Zahlen ergab. Verfasser hält das krystallinische Chlorid demnach für ein Chlorderivat des Piperidins.

Dübner.

Die Löslichkeit des Strontiumsaccharates in Wasser von C. Scheibler (*Dingl. Journ.* 248, 428 aus *N. Ztschr. f. Rübenzuckerindustrie* 1883, 10, 229) findet sich in der folgenden, gekürzten Tabelle, in welcher t die Temperatur, M, Z, SrO und Kr der Reihe nach die im Liter der Lösung vorhandenen Gramme Monosaccharat ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$), Zucker, Strontiumoxyd und krystallinisches Strontiumhydrat ($H_2SrO_2 + 8H_2O$), D das spezifische Gewicht der Lösung bei 17.5° und B die Grade Brix bedeuten:

| t | M | Z | SrO | Kr | D | B |
|----|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| 0 | 28.2 | 21.80 | 6.60 | 16.93 | 1.01775 | 4.51 |
| 10 | 37.5 | 28.79 | 8.71 | 22.35 | 1.02344 | 5.93 |
| 20 | 48.6 | 37.31 | 11.29 | 28.96 | 1.03038 | 7.64 |
| 30 | 62.7 | 48.13 | 14.57 | 37.37 | 1.03919 | 9.77 |
| 40 | 82.3 | 63.18 | 19.12 | 49.05 | 1.05144 | 12.69 |
| 50 | 121.9 | 93.58 | 28.32 | 72.65 | 1.07619 | 18.40 |

Bei 60^o beginnt das Monosaccharat sich zu zersetzen. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des Benzochinons von Bernh. Scheid (*Ann. Chem. Pharm.* 218, 195—231). Verfasser hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu entscheiden, ob nicht im Chinon entgegen der jetzt geltenden Anschauung eine Hydroxylgruppe enthalten sei. — Phosphortrichlorid wirkt auf Chinon beim Erwärmen auf 40^o äusserst heftig ein und es entsteht ein phosphorhaltiges Produkt, welches bei der Zersetzung mit Wasser Chlorhydrochinon neben wenig Dichlorhydrochinon liefert. Mit Hydrochinon am Rückflusskühler erwärmt, liefert Phosphortrichlorid eine dickliche Flüssigkeit, anscheinend $C_6H_5O_2PCl_2$ zusammengesetzt, welche durch Wasser in Salzsäure, phosphorige Säure und Hydrochinon sich zerlegt. — Durch Phosphoroxchlorid wird Chinon beim Erwärmen auf 100^o in Verbindungen übergeführt, die bei der Zersetzung durch Wasser Chlorhydrochinon, etwas Dichlorhydrochinon und eine schwarze amorphe Masse liefern. Chloracetyl verwandelt das Chinon schon bei gewöhnlicher Temperatur in Diacetylchlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OC_2H_5O)_2$, welches bei 99^o schmelzende Krystalle bildet. Daraus glaubt Verfasser den Schluss ziehen zu müssen, dass in der That im Chinon ein Hydroxyl vorhanden sei. Hydrochinon wird durch Chloracetyl in Diacetylhydrochinon (Schmelzpunkt 121^o) übergeführt. Essigsäureanhydrid wirkt auf Chinon erst bei 200^o ein und erzeugt Diacetylhydrochinon (vergl. Sarauw, *diese Berichte* XII, 680 und *Ann. Chem. Pharm.* 209, 129, Hesse, *Ann. Chem. Pharm.* 200, 240). Versuche, das Chlordiacetylhydrochinon in ein Triacetylderivat mittelst Silberacetat, Blei- und Natriumacetat überzuführen, hatten negativen Erfolg, ebenso wenig konnte aus Chlorhydrochinon durch Schmelzen mit Kali ein Trioxyphenol erhalten werden. Beim Erhitzen für sich auf 150—170^o, ferner beim Erhitzen mit luftfreiem Wasser in geschlossener Röhre wird das Chinon in Chinhydrin, Hydrochinon und braune Produkte zersetzt. Phosgenäther wirkt auf Chinon und auf Hydrochinon erst bei so hoher Temperatur (150—160^o) ein, dass tiefgreifende Zersetzungen stattfinden. Chlorsulfonsäure zersetzt Chinon vollständig, aus Hydrochinon scheint dieselbe verschiedene Sulfonsäuren zu erzeugen. Pinner.

Ueber das Saponin von Ed. Stütz (*Ann. Chem. Pharm.* 218, 231—256). Verfasser hat das Saponin aus *Cort. Quillaj*, durch Auskochen mit Wasser, Verdampfen der Auskochung zum trockenen Extrakt und Ausziehen des Letzteren mit 80procentigem heissem Alkohol, wobei beim Erkalten der Lösung das Saponin in Flocken sich abscheidet, dargestellt. Auf je 50 g des Extraktes wurden 1000 g Alkohol verwendet. Nach wiederholtem Auflösen der Flocken in heissem 90procentigem Alkohol und Abscheidenlassen durch Erkalten der Lösung zeigte das Saponin noch einen Aschengehalt von circa 24 pCt., bestehend aus wenig Chloralkalien, ferner Sulfaten und Carbonaten des Kaliums, Calciums und Magnesiums. Es war ein weisses, amorphes Pulver von schwach adstringirendem Geschmack, der jedoch geringen Verunreinigungen zuzuschreiben war und ergab in der Analyse eine durch die Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$ auszudrückende Zusammensetzung. In concentrirter wässriger Lösung mit concentrirtem Barytwasser versetzt, giebt es eine Barytverbindung, $2C_{19}H_{30}O_{10} \cdot Ba(OH)_2$. Die Baryumverbindung ist als Niederschlag in Wasser löslich und wird durch Kohlensäure, jedoch nicht vollständig, zersetzt. Um für die erwähnte Zusammensetzung des Saponins weitere Belege zu liefern, hat Verfasser Acetylverbindungen desselben darzustellen gesucht und zwar sowohl durch Kochen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid, wie mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wie auch mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink und dabei stets andere Acetylverbindungen erhalten. Diesen Acetylverbindungen schreibt Verfasser folgende Zusammensetzung zu: 1) durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten, Schmelzpunkt 159—162°: $C_{19}H_{26}O_{10}(C_2H_5O)_4$, 2) durch zweistündiges Kochen mit $C_4H_6O_3$ erhalten, Schmelzpunkt 97—100°: $C_9H_{25}O_{10}(C_2H_5O)_5$. 3) Durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten, Schmp. 142—145°: $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_5O)_5$. 4) Durch Erhitzen mit Chlorzink und Essigsäureanhydrid, bis eben das Saponin nach lebhafter Reaction gelöst war, Schmp. 135—138°: $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_5O)_5 \cdot C_4H_6O_3$. 5) Durch weiteres 5 Minuten langes Erhitzen mit derselben Mischung, Schmp. 82—85°: $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_5O)_5 \cdot 2C_4H_6O_3$. 6) Durch einstündiges Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt, Füllen mit Wasser und nochmaliges zweistündiges Kochen mit viel Anhydrid, Schmp.?: $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_5O)_5 \cdot 2C_4H_6O_3$. 7) Durch halbstündiges Kochen mit Buttersäureanhydrid erhalten, Schmelzpunkt 68—72°: $C_{19}H_{26}O_{10}(C_4H_7O)_4$. Die Verseifung dieser Verbindungen wurde mit verdünnter Schwefelsäure bei 180° ausgeführt.

Pinner.

Ueber Violaquercitrin, ein neues Glycosid, von K. Mandelin, (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1883, 329—334). Der aus dem gepulverten Kraut von *Viola tricolor var. arvensis* gewonnene alkoholische Auszug

wurde verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, die erhaltene dunkelbraune Lösung mit Benzin geschüttelt, wobei Salicylsäure in Lösung ging, während sich hellgelbe, mikroskopische Nadelchen von Violaquercitrin, $C_{42}H_{42}O_{24}$, abschieden, welche in heissem Wasser, Alkalien und Alkohol löslich, durch kochende verdünnte Mineralsäure in Quercitrin (48.61 pCt.) und gährungsfähigen Zucker (55.77 pCt.) nach folgender Gleichung zerfallen: $C_{42}H_{42}O_{24} + 5H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 3C_6H_{12}O_6$. Das quantitative Verhältniss zwischen Zucker und Quercitrin ist dem bei der Spaltung des Rutins (Weiss, 1842) beobachteten sehr ähnlich, jedoch liefert letzteres mit Hefe nicht gährenden Zucker. Ausserdem tritt bei der Spaltung des Violaquercitrins stets eine gewisse Menge fluorescirender Substanz auf.

Gabriel.

Ueber Bestandtheile der Pilze, *Lactarius piperatus* und *Elaphomyces granulatus* von Theodor Bissinger (*Arch. Pharm.* 1883, 321—344). Nach einer Zusammenstellung der Arbeiten, welche sich mit der Untersuchung der in den Pilzen enthaltenen Stoffe beschäftigen, giebt Verfasser seine Resultate bezüglich einer im *Lactarius piperatus* Fr. (Pfefferschwamm) enthaltenen Fettsubstanz; selbige liefert durch Verseifen mit Kali die bereits von Thörner (*diese Berichte* XII, 1635) aus *Agaricus integer* isolirte, bei 69—70° schmelzende Säure, $C_{15}H_{30}O_2$, ferner Glycerin, Buttersäure, und eine bei 36—37° schmelzende Substanz, deren Analysen annähernd zur Formel $C_{14}H_{30}O$ führen (gefunden C = 78.86, H = 13.56 pCt.). Verfasser bestätigt ferner die Beobachtung von Böttger und von Ludwig und Busse (1869), derzufolge Mannit in *Elaphomyces granulatus* vorkommt. Am Schluss der Arbeit finden sich die Resultate der Aschenanalyse von *Lactarius piperatus* zusammengestellt.

Gabriel.

Algin, ein neuer Körper aus einigen häufiger vorkommenden Arten von Meeresalgen von Edward C. C. Stanford (*Chem. News* 47, 254—257; 267—269). Wenn die langen flachen Zweige der Laminariaarten (besonders *L. Henophylla*) nach der Entfernung der Salze dem Regen ausgesetzt werden, so zeigen sich die Säcke an den Zweigen mit einer Flüssigkeit erfüllt, welche nach dem Verdunsten einen albuminähnlichen, in Wasser gar nicht, in dünner Alkalilösung leicht löslichen Körper, das Algin zurücklässt. Man zieht daher die Pflanzen mit schwacher Alkali- (besser Soda-) Lösung aus und filtrirt die kleisterartige, erwärmte Lösung durch Leinenfilter von ungelöster Cellulose ab und gewinnt das Algin nach dem Abdampfen in traganthgummiähnlichen Stücken oder durchsichtigen und biegsamen Plättchen. Es unterscheidet sich von Gelatine, Stärke, Gummiarabicum, Traganth und Pectin, und giebt mit den meisten Metallsalzen Fällungen. Abzüglich der ca. 20 pCt. Asche (= Natriumcarbonat) ergibt sich die

Zusammensetzung des Algins zu C = 44.39, H = 5.47, N = 3.77, S = 0.12 pCt. Vielleicht lässt es sich als Appretur für Zeuge, als Nahrungsmittel auf Grund des Stickstoffgehaltes, als Bindemittel für pulverförmige Stoffe als Mittel gegen Kesselstein etc. verwenden.

Aus den beigegebenen Tabellen ist ferner ersichtlich, in welchen Beträgen die in den gewissen Seepflanzen (Fucus- und Laminariaarten) vorhandenen Salze durch succesive Extraktion mit Wasser ausgezogen werden können.

Gabriel.

Ueber die Gährung des Brotteigs von G. Chicandard (*Compt. rend.* 96, 1585). Bei der Gährung des Brotteigs mittelst Sauerteig oder Hefe findet nach Verfasser nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, Bildung von Alkohol statt, sondern das Amylum des Teigs erleidet überhaupt keine Veränderung und es ist lediglich das Gluten, welches in Gährung versetzt wird. Verfasser zieht diesen Schluss aus folgenden Beobachtungen. Der Teig enthält keine lösliche Stärke, das gebackene Brot in reichlicher Menge. Die Menge des reducirenden Zuckers ist gleich gross im Mehl, im Teig und im Brot, so dass der im Mehl vorkommende Zucker bei der Gährung nicht zersetzt wird. Im Mehl ist Eiweiss enthalten, welches durch Hitze coagulirbar ist und durch Salpetersäure oder Ferrocyankalium und Essigsäure gefällt wird, im Teig ist kein durch Hitze coagulirbares Eiweiss enthalten, dagegen durch Salpetersäure und Blutlaugensalz fällbare Albuminoide und durch Gerbsäure fällbare Peptone, im Brot endlich keine Albumine und keine Albuminoide, nur Peptone. — Unter dem Mikroskop beobachtet man völlige Abwesenheit von Saccharomyces, dafür zahlreiche Bakterien. Endlich besteht das bei der Gährung sich entwickelnde Gas zu 70 pCt. aus Kohlensäure, zu 30 pCt. aus einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff, gerade so wie das bei der fauligen Gährung von Eiweissstoffen auftretende Gas.

Pinner.

Ueber die Gase, welche bei der Umwandlung des Grasses in Heu entwickelt werden von Percy F. Frankland (*Chem. Soc.* 1883, 294—301). Die Resultate dieser Untersuchung werden in folgende Sätze zusammengefasst: 1. Ein verhältnissmässig trockenes Gras entwickelt in kurzer Zeit beträchtliche Gasmengen, welche fast nur aus Kohlensäure bestehen und nur Spuren Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe enthalten. 2. Die Gasentwicklung findet in gleicher Weise statt in gewöhnlicher Luft, wie in einer Atmosphäre von Kohlensäure, Sauerstoff oder Wasserstoff; auch ist die Zusammensetzung des entstandenen Gases stets dieselbe, ausser wenn Sauerstoff das umgebende Gas bildete; in diesem Falle mischt sich der freigewordenen Kohlensäure eine beträchtliche Menge Stickstoff bei. 3. Findet die Zersetzung des Grasses unter Wasser statt, so werden grosse Gas-

mengen entbunden, welche beträchtliche Mengen Wasserstoff enthalten. Das Auftreten desselben ist zweifellos durch milchsaurer Gährung verursacht, da Essigsäure, Milchsäure, Spuren von Propionsäure und Bacterien in dem Wasser gefunden worden sind. Schertel.

In dem Referat: »über einige Phenolderivate« von L. Henry (*diese Berichte* XVI, 1378) befindet sich eine irrthümliche Angabe. Der Aethylendiphenoläther, $C_2H_4(O C_6H_5)_2$, welcher in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phenolkalium auf Aethylenchlorobromid entsteht, siedet nicht bei 230° , wie dort mitgetheilt ist, sondern diesen Siedepunkt, wie alle anderen daselbst angeführten Eigenschaften besitzt der durch alkoholische Kalilauge aus Chloräthylphenoläther, leichter aus Bromäthylphenoläther zu erhaltende Aethylenäthylphenoläther, $C_2H_4(O C_2H_5)(O C_6H_5)$. Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber eine aus den Lungen und dem Speichel Schwindsüchtiger gewonnene zuckerartige Substanz von A. G. Pouchet (*Compt. rend.* 96, 1603). Verfasser hat letzthin mitgetheilt, dass es ihm gelungen ist, aus den Lungen u. s. w. von Schwindsüchtigen ein Kohlenhydrat, $C_{12}H_{20}O_{10}$, zu isoliren. Diese Substanz bräunt sich in wässriger Lösung durch Oxydation schnell und schimmelt; sie reducirt nicht direkt Fehling'sche Lösung, aber nach dem Kochen mit Säuren; sie lenkt sehr schwach die Polarisationssebene nach rechts ab; sie wird weder durch Chlorwasser, noch durch Gerbsäure gefällt, giebt mit Jodjodkaliumlösung keinerlei Färbung, mit Quecksilberchlorid und -nitrat dichte, in der Hitze sich lösende Niederschläge, mit Silbernitrat zunächst eine Trübung, aber bald lässt sie metallisches Silber sich abscheiden. Vom Glycogen unterscheidet sich dieses Kohlenhydrat ausser durch diese Reaktionen schon durch seine Klarlöslichkeit in Wasser. Pinner.

Harnuntersuchung auf Zucker von Gautrelet (*Arch. Pharm.* 1883, 394; aus *Rép. pharm.* X, 5369). Während die Reduktion durch den Zucker beim Kochen selbst erfolgt und sich beim Abkühlen nicht vermehrt, beginnt bei der Harnsäure die Reduktion erst, wenn man das Probirrohr aus der Flamme zurückzieht, und die Reaktion dauert sogar während des Erkaltes fort. Gabriel.

Eine neue Reaktion zum Nachweis des Albumins im Harn von Arthur R. Haslam (*Chem. News* 47, 239). Ein mit wenig

Kochsalz versetzte Eiweisslösung soll nach dem Verfasser auch in verdünntestem Zustande durch Eisenchlorid gefällt werden. Welchen Grad des Vertrauens die Angaben des Verfassers verdienen, möge danach bemessen werden, dass er zur Verhütung einer Fällung des Eisenchlorides durch die Phosphate des Harns einen Zusatz von Essigsäure vorschreibt.

Schertel.

Analytische Chemie.

Spektroskopische Untersuchung mit strahlender Materie: eine neue Methode der Spektralanalyse von William Crookes (*Chem. News* 1883, 47, 261—264). Unter dem Einfluss der strahlenden Materie (vergl. des Verfassers frühere Untersuchungen) zeigt eine grosse Zahl von Stoffen eine Fluorescenz, welche im Spektralapparat betrachtet eine citronengelbe Linie erkennen lässt. Nach mannigfaltigen, vergeblichen Versuchen wurde Yttrium als Grund dieser Erscheinung erkannt: reines, geglühtes Yttriumsulfat giebt nämlich im Rohr für strahlende Materie (*radiant matter tube*) phosphorescirend ein prachtvolles Spektrum, bestehend aus einem breiten rothen, einem intensiven citrongelben Band und zwei fast ebenso glänzenden grünen Bändern: andere schwächere Linien sind nicht charakteristisch; Spuren von Yttriumsulfat zeigen nur das citrongelbe, grössere Mengen noch das erste und dann das zweite grüne Band. Reine, mit Ammoniak gefällte Yttererde phosphorescirt dagegen gar nicht, giebt also auch kein Spektrum; ist sie durch Glühen aus dem Oxalat bereitet, so giebt sie ein Spektrum, welches aber nur etwa $\frac{1}{20}$ Intensität des vom Sulfat stammenden besitzt. — Mit Hülfe derartiger Spektralbeobachtungen kann man den Gehalt eines Körpers an Yttrium annähernd bestimmen, und es wurden gefunden in der rothen Koralle $\frac{1}{200}$, in Strontianit $\frac{1}{500}$, in Calcit $\frac{1}{10\,000}$, in Tabaksasche $\frac{1}{1\,000\,000}$ Theile Yttrium.

Gabriel.

Apparat zur Maassanalyse von B. Kohlmann (*Arch. Pharm.* 1883, 345—347). Der Verfasser nimmt der grösseren Bequemlichkeit halber die Titration statt aus einer Bürette aus einer graduirten, oben mit Gummiball geschlossenen Pipette vor; letztere ist in den Hals der die Titrelösung enthaltenden Vorrathsflasche eingeschliffen, und dient nach beendetem Versuch als Stöpsel derselben.

Gabriel.

Nachweis von Schwefelkohlenstoff von Vitali (*Arch. Pharm.* 1883, 381—382). Durch die zu prüfende Flüssigkeit wird sorgfältigst gereinigtes Wasserstoffgas geleitet und das austretende Gas entweder entzündet (Bildung und Nachweis von schwefliger Säure, Abscheidung

von Schwefel resp. Schwefelsilber auf einer Porzellan- resp. Silberplatte) oder durch alkoholisches Kali geleitet, welches alsdann auf Zusatz von Ammoniummolybdat und Schwefelsäure eine allmählig in Weinroth übergehende Rosafärbung (Molybdänäthylsulfocarbonat) zeigt. Man kann die Gase auch durch siedende, mit Alkali versetzte alkoholische Bleilösung gehen lassen (Schwefelblei). Gabriel.

Ueber die Gegenwart von Kupfer in Cerealien von Edw. Willoughby (*The Analyst* VIII, 83). Die Mittheilung enthält die Resultate der Arbeiten älterer und neuerer Forscher ohne eigenen Beitrag des Verfassers. Schertel.

Neue Methode der volumetrischen Bestimmung des Mangans insbesondere in Eisen und Stahl von Rud. Schöffel und Ed. Donath (*Dingl. J.* 248, 421—424; aus d. *Oestr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw.* 1883, 229) beruht darauf, dass ein sich rasch absetzender Niederschlag von Mangansuperoxyd entsteht, wenn man Mangansalzlösung in eine stark mit Kalium- oder Natriumcarbonat alkalisch gemachte Chamäleonlösung einfließen lässt ($3\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5\text{MnO}_2$). Das in der Probe vorhandene Eisen muss als Oxyd in Lösung sein und fällt bei der Titration als solches aus. Die in der zu verwendenden Alkalicarbonatlösung meist vorhandenen reducirenden Stoffe werden durch vorherigen Zusatz von Permanganat zerstört. Gabriel.

Analytische Methoden aus den Vereinigten Staaten von M. Troilius (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 1883, 254—256). Unter nationaler Flagge werden drei Methoden zur Eisenuntersuchung vorgeführt, deren erste, Abscheidung des Kohlenstoffes aus dem Eisen und Verbrennung desselben, nichts enthält, was der alten Welt neu ist. Bestimmung des Mangans im Eisen: 0.3—5.0 g des Eisens werden in Salzsäure gelöst und fast zur Trockne gedampft. Zum Rückstande wird Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.36—1.4 gegeben, bis zur Lösung gekocht und kleine Krystalle von chloresurem Kali zugesetzt. Hierdurch erfolgt die Abscheidung von Manganhyperoxyd, welches aber zur Trennung von mitgerissenem Eisenoxyd nochmals gelöst werden muss. Bestimmung des Eisens nach T. T. Morell. Die etwa 0.2 g Eisen enthaltende Probemenge wird in Eisenchlorid übergeführt, die Lösung mit 3—4 g Jodkalium versetzt und nach vollendeter Reaction eine abgewogene Menge Quecksilber zugegeben. Es bildet sich Quecksilberjodid, welches durch das überschüssige Jodkalium in Lösung gehalten wird; aus dem Gewichtsverluste des zugefügten Quecksilbers wird die Menge des Eisens berechnet. Schertel.

Bestimmung der Härte des Wassers ohne Seifenlösung von Otto Hehner (*The Analyst* VIII, 77—81). Verfasser legt ausführ-

lich dar, weshalb die Clark'sche Härteprobe zu unsicheren Resultaten führen müsse und beschreibt die von ihm gebrauchte Methode zur Bestimmung der vorübergehenden und bleibenden Härte, welche eine Erweiterung von Mohr's Verfahren darstellt. Als Normallösungen bedient er sich einer Schwefelsäure, welche 0.98 g H_2SO_4 im Liter enthält und einer Lösung von 1.06 g reinen, frisch geglühten Natriumcarbonates im Liter; je 1 ccm dieser Lösungen neutralisirt oder fällt 0.001 g $CaCO_3$. 100 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Phenacetolin, Methylorange oder Cochenille versetzt, nahe zum Sieden erhitzt und mit Normalsäure neutralisirt. Jeder ccm zeigt 1 Grad vorübergehender Härte an, berechnet auf 100000 Theile. Andere 100 ccm werden mit einem Ueberschusse der Normalsodalösung in einer Platinschale zur Trockne gedampft, der Rückstand mit frisch ausgekochtem destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt und das heisse klare Filtrat mit der Normalsäure titirt. Die Menge des angewandten Alkalis nach Abzug der verbrauchten Säuremenge zeigt die bleibende Härte an, ausgedrückt in ihrem Aequivalente an kohlen saurem Kalk.

Schertel.

Zusammensetzung des Mineralwassers von Montroud (Loire) von A. Terreil (*Compt. rend.* 96, 1581). Verfasser hat in 60 L. dieses im Jahre 1881 in einer Tiefe von 502 m angebohrten und durch Kohlensäuredruck bis mehrere Meter über die Oberfläche sprudelnden Mineralbrunnens aufgefunden: CO_2 frei — 0.9356 g = 473 ccm, CO_2 gebunden — 2.1994 g, Na_2O — 1.5408 g, CaO — 0.0336, MgO — 0.0224 g, FeO — 0.0118 g, Cl — 0.0390 g, P_2O_5 — 0.0005 g, As_2O_5 — 0.0003 g, SiO_2 — 0.0386, K_2O , Li_2O , Al_2O_3 , SO_3 und J-Spuren, organische stickstofffreie Substanz — 0.0090.

Pinner.

Zum Nachweis der Aloë — Neue Aloëreaktionen von A. Klunge (*Arch. Pharm.* 1883, 363—364, aus *Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.* No. 2). Wässrige Aloë- resp. Aloëlösung wird bis zur annähernden Farblosigkeit verdünnt und mit etwas Kupfersulfat oder -chlorid versetzt, wodurch ziemlich intensive Gelbfärbung (Cupraloë) eintritt, welche durch Zusatz von etwas Chlornatrium oder Bromkalium und darauf folgendes Erwärmen oder durch Alkoholzusatz in intensiv roth bis rosaviolett übergeht. Das auf Zusatz von Jodsäure zu Aloë- resp. Aloëlösung auftretende Roth resp. Violett ist dagegen weniger charakteristisch, weil es nicht mit allen Aloësorten erhalten wird.

Gabriel.