

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Verdampfen im Vacuum von Herbert Mc. Leod (*Chem. Soc.* 1883, 384—388). Es wird ein Apparat beschrieben, welcher ein rasches Verdampfen im Vacuum unter Wärmezufuhr erlaubt. Es kann hier nur auf die mit Zeichnung ausgestattete Originalabhandlung verwiesen werden.

Schertel.

Einfluss von Druck und Temperatur auf die Verflüchtigung fester Körper von William Ramsay und Sydney Young (*Royal Soc.* XXXV, 308). Als Resultat ihrer Untersuchung, deren Methode und Einzelergebnisse noch der Veröffentlichung harren, geben die Verfasser an, dass, wie die Flüssigkeiten bestimmte Siedetemperaturen, auch die festen Körper bestimmte Verdampfungstemperaturen besitzen, welche bestimmten Drucken entsprechen.

Schertel.

Ueber die Elektrolyse von Vitriolöl von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Aus Vitriolöl, das einige Zeit dem elektrischen Strom ausgesetzt war, entwickelt sich mehrere Tage hindurch Sauerstoff, wenn man Platinblech oder Platinschwamm hineintaucht. Dieser Sauerstoff rührt zweifellos von entstandener Uberschwefelsäure her.

Schotten.

Die Dichte des flüssigen Sauerstoffs hat S. Wroblewski (*Compt. rend.* 97, 166) bei -130° zu 0.89—0.90 bestimmt. Derselbe hat auch die kritische Temperatur und den kritischen Druck des Sauerstoffs (*Compt. rend.* 97, 309) festgestellt und erstere bei ca. -113° , letzteren bei ca. 50 Atmosphären gefunden.

Pinner.

Den kritischen Punkt des Sauerstoffs hat ferner E. Sarrau (*Compt. rend.* 97, 489) mit Hilfe einer Clausius'schen Formel bei -105° und 48.7 Atmosphären Druck liegend berechnet.

Pinner.

Prioritätsreklamation in Bezug auf eine Mittheilung von Jamin über den kritischen Punkt verflüssigter Gase von W. Ramsay (*Compt. rend.* 97, 448). Verfasser giebt an, dass er

dieselben Ansichten wie jüngst Hr. Jamin (vergl. *diese Berichte* XVI, 1492), dass nämlich beim kritischen Punkt lediglich das specifische Gewicht des Gases ebenso gross oder bei höherer Temperatur grösser werde als das der Flüssigkeit und deshalb letztere nicht mehr im unteren Theile der Röhre bleibe, dass also bei jeglicher Temperatur bei genügend grossem Druck jedes Gas verflüssigt werden könnte, bereits im Jahre 1880 in den *Proceedings of the royal Society* ausgesprochen habe.

Pinner.

Ueber die Verflüssigung von salpetriger Säure von R. H. Gaines (*Chem. News* 48, 97). Vor Andrews Untersuchung über den kritischen Punkt war die Verflüssigung von Gasen durch Oberflächenanziehung in porösen Körpern vielfach angenommen. Verfasser versuchte, ob die Condensation eines Gases, dessen kritischer Punkt nicht zu tief liegt, durch Absorption in einem porösen indifferenten Körper sichtbar gemacht werden könne und wählte hierzu die salpetrige Säure, welche im flüssigen Zustande anders gefärbt erscheint als im gasförmigen. Das Ergebniss war negativ, indem die Condensation in dem mit Platinschwamm gefüllten Gefässe niemals früher auftrat als in den damit verbundenen leeren. Dabei wurden noch folgende Beobachtungen gemacht. Die aus sorgfältigst gereinigtem und über Phosphorsäureanhydrid getrocknetem Gase dargestellte Flüssigkeit war von grüner Farbe, während bisher das flüssige Stickstofftrioxyd als blau beschrieben wurde. Die grüne Farbe wandelt sich aber in Blau auf Zusatz von nur wenig Wasser; die blaue Flüssigkeit mischt sich nur langsam mit der grünen. Die Condensation des Trioxydes trat bei Präparaten verschiedener Darstellung bei 14.4° C. unter 755 mm Druck ein.

Schertel.

Ueber die Löslichkeit von Salzen in Wasser bei hohen Temperaturen von William A. Tilden und W. A. Shenstone (*Royal Soc.* XXXV, 345 (Auszug)). Die Versuche wurden bei Temperaturen über dem Siedepunkte des Wassers ausgeführt. Das Hauptergebniss war, dass die Löslichkeit in directer Beziehung zur Schmelzbarkeit stehe. Bei den wasserfrei krystallisirenden Salzen beobachtet man für gleiche Temperaturerhöhungen über 100° eine um so grössere Zunahme der Löslichkeit, je niedriger der Schmelzpunkt des Salzes liegt; dieses wurde beobachtet am Kaliumchlorid, -bromid und -jodid. Gleiches ergiebt sich aus dem Vergleiche des chloresauren Kalis und Chlorkaliums:

	Schmelzpunkt	°	Löslichkeit bei		
			100°	130°	180°
Kaliumchlorat . . .	359°	3.3	56.5	88.5	190
Kaliumchlorid . . .	734°	29.2	56.5	66	78.

Die Löslichkeit des Natriumsulfates nimmt bekanntlich zu von 0° bis 34.5, dem Schmelzpunkte der Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und vermindert sich dann bis 120°. Von 120—140° ist die Löslichkeitsänderung nicht bestimmbar; bei 160° aber wurde eine merkbare Zunahme der Löslichkeit beobachtet und bis 230° verfolgt.

Schertel.

Die infrarothten Spektren von Metalldämpfen hat Henri Becquerel (*Compt. rend.* 97, 71) dadurch zur Anschauung zu bringen vermocht, dass er das Spektrum glühender Metalldämpfe auf eine phosphorescirende Fläche (Schwefelcalcium) auffallen liess. So erzeugt Natriumlicht ausser den D-Linien zwei sehr charakteristische Linien diesseits des Roth von der Wellenlänge $\lambda = 819$ und 1098; Magnesium erzeugt diesseits des Roth drei sehr charakteristische Linien, $\lambda = 875.5$, 1030 und 1130; Calcium einen starken Streifen, $\lambda = \text{ca. } 848$; Kalium fünf starke Linien, $\lambda = 770$, 1003, 1073 und 1182; Silber zwei intensive Linien, 772 und 829; Thallium eine starke Linie, $\lambda = 1105$. Die Spektren sind meist durch Verdampfen der Metallchloride im elektrischen Flammenbogen erzeugt worden. Die beim Natrium, Magnesium und Calcium beobachteten Linien fallen mit Absorptionslinien des Sonnenspektrums zusammen.

Pinner.

Ueber den Dimorphismus des Silberjodürs von Mallard und Le Chatelier (*Compt. rend.* 97, 102). Verfasser haben gefunden, dass das hexagonal krystallisirende, stark doppelbrechende Jodsilber bei 146° unter plötzlicher Umwandlung seiner gelbweissen Farbe in Tiefgelb regulär krystallinisch und einfach brechend wird. Der Farbenwechsel ist bereits von Wernicke (*Pogg. Ann.* 142, 560) beobachtet worden, ebenso wie die Thatsache, dass das Jodsilber nach dem Schmelzen zunächst regulär krystallinisch erstarrt, von Lehmann (*Zeitschr. Krystall.* 1, 492) mitgetheilt worden ist. Der Uebergang des Salzes aus der hexagonalen in die reguläre Form ist mit Wärmeabsorption verknüpft (für $\text{AgJ} = 234.8 \text{ g} = -1.6$ grosse Calor.).

Pinner.

Ueber die bei der Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoffsperoxyd erhaltene Blaufärbung von H. Moissan (*Compt. rend.* 97, 96). Verfasser hat vergeblich die blaue Verbindung, welche auf Zusatz verdünnter Chromsäurelösung zu Wasserstoffsperoxyd entsteht, zu isoliren versucht. Der Rückstand der bei -20° verdampften ätherischen Lösung zeigte sich nicht stabil genug. Aber aus dem Verhältniss des gefundenen Sauerstoffs und des Wasserstoffs zum Chrom berechnet er für die Verbindung die Zusammensetzung $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 (\text{H}_2\text{CrO}_5?)$.

Pinner.

Ueber Hydroxylamin von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Die Reduktion von Hydroxylamin mittelst eines Kupferzinklelements soll durch Nessler'sches Reagens angezeigt werden, welches durch Hydroxylamin ebenso gefärbt wurde, wie Ammoniak, wenn die Lösung weniger als 0.0002 pCt. enthielte, durch stärkere Lösungen aber bald schwarz wurde unter Abscheidung eines rothen Niederschlags.

Schotten.

Wiedergewinnung von Jod aus organischen Jodrückständen von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Die organischen Jodide werden durch ein Kupferzinklelement zerlegt und aus dem gebildeten Jodzink das Jod durch Chlorkalk in Freiheit gesetzt.

Schotten.

Ueber die Darstellung der Pentathionate von S. Shaw (*Chem. Soc.* 1883, 351—355). Nachdem Spring (*diese Berichte* XV, 2618) behauptet hatte, dass auch die Methode von Lewes (*diese Berichte* XIV, 990) keine Pentathionate, sondern nur mit Schwefel verunreinigte Tetrathionate ergebe, unternahm Verfasser auf Roscoe's Anregung eine Revision von Lewes Arbeit. Eine mit Normalkali zur Hälfte neutralisirte Wackenroder'sche Lösung wurde erst auf dem Wasserbade, dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt. Nach acht Tagen erfolgte die Bildung wasserheller Krystalle von wasserfreiem, tetrathionsaurem Kali. Der folgenden Krystallisation waren Krystalle anderer Form beigemischt, welche sich in Wasser mit neutraler Reaktion lösten und mit kaustischem Natron versetzt Schwefel ausschieden. In der sechsten Krystallisation waren diese Krystalle so zahlreich, dass eine zur Analyse genügende Menge ausgewählt werden konnte. Kalium und Schwefel wurden in denselben im Verhältnisse 2:5 gefunden und kommt dem Salze die Formel $K_2S_5O_6 + H_2O$ zu. Die Krystalle waren farblos und durchsichtig. Nach H. Baker's Bestimmung gehören die Kalisalze der Tetrathionsäure wie der Pentathionsäure dem rhombischen Systeme an, doch ist das erstere hemiëdrisch, das andere holoëdrisch ausgebildet. Nicht bei jeder Darstellung klärt sich die neutralisirte Lösung und dann fallen die Krystalle trübe aus.

Schertel.

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung über Pentathionsäure von Watson Smith (*Chem. Soc.* 1883, 355—357). Die Wackenroder'sche Lösung vermag selbst verdünnte Indigolösungen nicht zu bleichen, wenn bei der Darstellung schweflige Säure stets in geringem Ueberschusse vorhanden war. Dieses Verhalten widerlegt die von Spring (*Ann.* 213, 352) aufgestellte Theorie der Bildung der Tetrathionsäure. Bei der Arbeit von Shaw wurde beobachtet, dass die halbgesättigte Wackenroder'sche Lösung bei Zusatz

eines Ueberschusses von Alkali keinen Schwefel abscheide, nach dem Eindampfen aber diese Zersetzung wieder beobachten lasse. Die Erklärung dieses Verhaltens liegt darin, dass in Gegenwart eines Ueberschusses von schwefliger Säure das zugesetzte Alkali mit dem ausgeschiedenen Schwefel und dem Schwefeldioxyd ein Thiosulfat bildet. Ist die halbgesättigte Lösung aber durch Eindampfen concentrirt worden, so ist die freie schweflige Säure entwichen und die vorhandenen Sulfit und Thiosulfate durch die warme, wenn auch nur schwach saure Lösung zersetzt.

Schertel.

Ueber die Wirkung des Kupferzinklelements auf Stickoxyd von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Wird Stickoxyd mehrere Stunden hindurch über ein, eine grosse Oberfläche darbietendes, das Kupfer fein vertheilt enthaltendes, Element geleitet, so ist in dem Gas deutlich Ammoniak nachzuweisen. Stickstoff wird unter denselben Bedingungen nicht verändert.

Schotten.

Die Zersetzung des Ammoniumnitrates von V. H. Veley (*Chem. Soc.* 1883, 370—383). Nach den Versuchen des Verfassers schmilzt Ammoniumnitrat bei 159° C. und beginnt bei 186° in Stickoxydul und Wasser zu zerfallen. Nebenbei findet auch in geringem Grade Dissociation des Salzes in Salpetersäure und Ammoniak statt. Ueber das Fortschreiten der Zersetzung zu Stickoxyd und Wasser bei höherer Temperatur wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, wobei während jedes einzelnen die Temperatur constant gehalten wurde. Es ergab sich, dass der Zersetzungscoefficient nicht nur von der Masse des in Zersetzung begriffenen Salzes, sondern auch von der Menge der anwesenden freien Salpetersäure abhängt; dass derselbe mit der Menge der freien Säure wächst und abnimmt; dass ein Ueberschuss von Ammoniak, durch Einleiten von Gas oder Zusatz eines basischen Oxydes hervorgerufen, die Zersetzung aufhören macht, selbst bei Temperaturen, die 50—60° über dem Punkte beginnender Zersetzung liegen, und dass der Zersetzungscoefficient constant wird, nachdem das Salz 13—16 Stunden erhitzt worden.

Schertel.

Ueber den Ursprung des auf der Erdoberfläche vorhandenen, verbundenen Stickstoffs von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* 97, 240). Die Verfasser discutiren die Frage, ob der durch die Elektrizität der Luft in Verbindung tretende atmosphärische Stickstoff seiner Quantität nach genügt, um die Verluste an gebundenem Stickstoff bei der Verbrennung u. s. w. zu decken. Sie scheinen diese Frage zu verneinen. Namentlich aber nehmen sie an, dass die Hauptmasse des auf der Erde vorhandenen gebundenen Stickstoffs nicht durch Elektrizität aus der Luft entstanden sei, sondern vielmehr in

einer früheren Periode der Erde bei der Verbrennung der Elemente. Bekanntlich entstehen kleine Mengen Salpetersäure beim Verbrennen von Wasserstoff und vieler Metalle an der Luft, nach den Versuchen der Verfasser beim Verbrennen von 1 g Wasserstoff 0.001 g Salpetersäure, von 1 g Magnesium sogar 0.1 g Salpetersäure. Sie glauben daher, dass, ehe auf der Erdoberfläche eine Vegetation sich entwickelt hatte, ein Vorrath an salpetersauren Verbindungen vorhanden gewesen sei und dass dieser Vorrath allmählich von der Pflanzenwelt aufgezehrt würde, falls die Neuerzeugung durch die Elektrizität die Verluste nicht vollständig zu decken im Stande sein sollte. Pinner.

Untersuchungen über Jodstickstoff; über chemische Radiometer oder Photometer mittelst Jodstickstoff; über die Bereitung von Stickstoff, Jodammonium und jodsaurem Ammonium in der Kälte und unter dem Einfluss des Lichts, und über das Doppeljodür von Kupfer und Stickstoff von Antony Guyard (*Compt. rend.* 97, 526). Der Jodstickstoff ist unter Wasser und unter wässrigem Ammoniak lichtempfindlich und zersetzt sich unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Ammoniumjodid und etwas Ammoniumjodat. Diese Zersetzung findet unter Wasser anfangs ruhig statt, endet aber mit heftiger Explosion, unter Ammoniak verläuft die Zersetzung ruhig bis zu Ende. Die Schnelligkeit der Zersetzung ist proportional der Intensität des Lichtes und ist am grössten unter dem Einfluss der gelben, am geringsten unter dem der violetten Strahlen. Wenn der Jodstickstoff lediglich aus der Verbindung NH_2J besteht, so verläuft die Zersetzung auch unter Wasser ruhig nach der Gleichung $2\text{NH}_2\text{J} = \text{NH}_4\text{J}_2 + \text{N}$; die Verbindung NHJ_2 zersetzt sich unter Explosion; unter Ammoniak erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung $5\text{NHJ}_2 + 10\text{NH}_3 = 10\text{NH}_4\text{J} + 7\text{N}$, es entsteht mehr Stickstoff bei der Zersetzung unter Ammoniak, wie bei der unter Wasser, weil im ersten Fall nur Ammoniumjodid, in letzterem Bijodid entsteht. Verfasser schlägt vor, die Zersetzung des Jodstickstoffs unter Ammoniak zu benutzen, um aus der Quantität entwickelten Stickstoffs in der Zeiteinheit die Lichtintensität zu messen. Zu diesem Behufe hat er einen Apparat konstruirt, der mit Ammoniak von 22° gefüllt wird und in den man 1.27 g Jod hineinbringt. Diese Menge Jod erzeugt 33.5 ccm Stickstoff. Man kann ferner diese Lichtwirkung auf Jodstickstoff benutzen, sowohl um in der Kälte Stickstoff zu bereiten, als auch Jodammonium, als auch endlich, da bei Gegenwart eines grösseren Ammoniaküberschusses sich etwas jodsaures Ammonium bildet, um dieses letztere nebenbei zu gewinnen. Durch Schwefelsäure, Salzsäure und schweflige Säure wird der Jodstickstoff erst unter Aufbrausen, dann mit heftiger Explosion zersetzt, durch unterschwefligsaures Natrium wird er zu Jodnatrium, Ammoniak und Ammonium-

sulfat zerlegt. Durch Jodkalium wird der Jodstickstoff bei Lichtabschluss zum Theil zersetzt, indem sich Kaliumbijdodid bildet und ein im Jodkalium unlöslicher neuer Jodstickstoff. Cyankalium zersetzt den Jodstickstoff bei Lichtabschluss unter Stickstoffentwicklung. Eine Verbindung des Jodstickstoffs mit dem so sehr unbeständigen Kupferbijdodid entsteht leicht, wenn man eine ammoniakalische Kupferoxydsalzlösung mit Jodjodkalium versetzt und scheidet sich als glänzende, granatrothe Krystallmasse ab von der Zusammensetzung $\text{CuJ}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{J}$. Die Verbindung ist in trockenem Zustande sehr beständig, zersetzt sich aber beim Waschen mit Wasser in Ammoniumbijdodid und ein broncefarbenes Kupferoxyjodid der Zusammensetzung CuO_2J (?), welches beim Erhitzen in Kupferoxyd, Sauerstoff und Jod zerfällt. Die Kupferjodstickstoffverbindung wird ferner durch wässriges Ammoniak in Kupferbijdodid, welches mit blauer Farbe im Ammoniak sich löst, und in explosiven Jodstickstoff zersetzt. Bei gelindem Erhitzen erhält man aus der Doppelverbindung weisses Kupferjodür, bei der trockenen Destillation neben dem letzteren ein schwarzes Destillat, das sich durch Wasser unter Bildung eines schwarzen, krystallinischen Jodstickstoffs, zersetzt. Dieser Jodstickstoff unterscheidet sich von den bekannten Verbindungen zwischen Jod und Stickstoff dadurch, dass er sich in Kali- oder Natronlauge unter Gasentwicklung und Bildung von Ammoniak löst. Neben der obigen Verbindung von Kupferstickstoffjodid existirt noch eine zweite, nicht analysirte, schwarze Verbindung, welche beim Waschen mit Wasser einen explosiven, kupferhaltigen Rückstand hinterlässt.

Pinner.

Neue Methode zur Darstellung von Phosphoroxychlorid von E. Dervin (*Compt. rend.* 97, 576). Kaliumchlorat wirkt sehr heftig, aber glatt auf Phosphorichlorid unter Erzeugung von Phosphoroxychlorid ein und Verfasser schlägt diese Reaktion zur Darstellung des letzteren vor. In einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben bringt man das völlig phosphorfremde Phosphorichlorid (ca. 500 g) und setzt allmählich (in Dosen von etwa 4 g) sehr fein zerriebenes Kaliumchlorat (160 g) hinzu. Alsdann destillirt man das Phosphoroxychlorid aus dem Oelbad ab.

Pinner.

Darstellung der Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors an feuchter Luft von W. T. Wenzell (*Pharmac. Journ.* 1883, 24—26). Verfasser empfiehlt die Oxydation des Phosphors an feuchter Luft zur Darstellung grösserer Mengen Phosphorsäure. Die Ausscheidung der Arsensäure gelingt vollständig durch Erwärmen des Oxydationsproduktes auf 160°C ., die Oxydation der phosphorigen Säure geschieht nach Abscheidung des Arsens durch Salpetersäure.

Schertel.

Bemerkung zu der von Wenzell empfohlenen Darstellung der Phosphorsäure von Runyon (*Pharmac. Journ.* 1883, 48). Die Entfernung der Arsensäure gelingt vollständig erst bei etwa 190°, wenn bereits Phosphorwasserstoff aufzutreten beginnt. Schertel.

Ueber das Bor von A. Joly (*Compt. rend.* 97, 456). Bei der Darstellung des krystallisirten Bors aus Borsäure mittelst Aluminium in Kohletiegeln haben Deville und Wöhler gelbe bis kastanienbraune Quadratoctaëder erhalten, in welchen wechselnde Mengen von Aluminium und Kohle gefunden und von ihnen als zufällige Verunreinigungen betrachtet worden waren. Ausserdem wurden schwarze Krystallmassen, zuweilen dünne durchsichtige Blätter gewonnen, welche ausser Bor nur 2.4 pCt. Kohle enthielten. Später hat Hampe (*Ann.* 183, 75), welcher das Bor in Thontiegeln bei Schmelztemperatur des Eisens darstellte, schwarze blättrige Krystalle erhalten, welche frei von Kohle waren, aber so viel Aluminium enthielten, dass ihnen die Zusammensetzung AlBo_{12} zugeschrieben wurde. Die gelben Krystalle, deren Zusammensetzung von Hampe ähnlich wie von Deville und Wöhler nur von constanter Zusammensetzung gefunden wurde, sollten eine Verbindung $3\text{AlBo}_{12} + 2\text{Bo}_6$ sein. Diese geringe Uebereinstimmung in dem Befund der Zusammensetzung namentlich der schwarzen Krystalle erklärt Verfasser damit, dass Deville und Wöhler jedenfalls eine andere Substanz in Händen gehabt hätten als Hampe. Es entstehen nämlich die grossen, schwarzen, blättrigen Krystalle AlBo_{12} nur, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur arbeitet und bei Abwesenheit von Kohle, wenn man aber im Kohletiegel und sehr hoch und lange erhitzt, so erhält man schwarze oder braune kleine Krystalle, die sich schon dadurch von den von Hampe untersuchten unterscheiden, dass sie in Salpetersäure nur zum Theil löslich sind. Sie enthalten nur äusserst wenig Aluminium, aber in reinem Zustande 15.7 pCt. Kohle, entsprechen demnach einer Verbindung CBo_6 . Es sind demnach ausser dem Aluminiumbor, AlBo_2 , von Deville und Wöhler (goldgelbe hexagonale Blättchen) folgende Borverbindungen zu unterscheiden: 1) grosse, schwarze, blättrige Krystalle, AlBo_{12} ; 2) gelbe, diamantglänzende, quadratische Krystalle; 3) kleine, schwarze Blättchen von Kohlebor, wahrscheinlich in mehreren Verbindungen existirend. Pinner.

Ueber eine bisher unbeobachtete Aehnlichkeit zwischen Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff von John Tyndall (*Royal Soc.* XXXV, 129). Kohlensäure, für die Wärmestrahlen der meisten Wärmequellen ausserordentlich durchsichtig, ist für die Strahlen heisser Kohlensäure, wie sie von einer Kohlenoxydflamme ausgehen, von allen Gasen das undurchdringlichste. Ebenso absorbirt eine dünne Schicht

von Schwefelkohlenstoff, welche 90 pCt. der Wärmestrahlen einer Wasserstoffflamme durchlässt, 75 pCt. von den Strahlen einer Kohlenoxydflamme.

Schertel.

Ueber Samarium und seine Verbindungen von P. T. Clève (*Chem. Soc.* 1883, 363—370). Aus einer grösseren Menge (10 kg) aus Orthit und Thorit dargestellter Erden wurde durch eine lange Reihe mühsamer Operationen, über welche im Auszuge nicht berichtet werden kann, eine Quantität Samariumoxyd gewonnen, welches in Salpetersäure gelöst und durch Fällung mit frisch destillirtem Ammoniak in vier Fraktionen getheilt wurde, deren Verbindungsgewichte durch Ueberführung in Sulfat = 149.940—150.120, im Mittel = 150.021 gefunden wurde. Dabei wurde das Oxyd als Sm_2O_3 angenommen. Das Funkspektrum des Samariums zeigt nach Thalén 150 Linien von geringer Intensität, welche über das ganze Spektrum ausserhalb des Roth zerstreut sind. Das Samariumoxyd, Sm_2O_3 , ist ein weisses Pulver mit kaum merkbarem Stich in's gelbliche. Gelbe Farbe zeigt die Gegenwart von Erbium an. Es ist leicht löslich in Säuren, mit welchen es stark gelbe Lösungen und topasfarbige, krystallisirte Salze bildet. Das Hydrat ist gelatinös, weiss, in Alkalien unlöslich; es ist stärker basisch als Yttererde, schwächer als Didymoxyd. Samariumchlorid, $\text{SmCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet grosse, tafelförmige, zerfliessliche Krystalle. Das Chloroplatinat des Samariums, $\text{SmCl}_3, \text{PtCl}_4 + 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt über Schwefelsäure in orangefarbenen, zerfliesslichen Prismen. Das Platinocyanat des Samariums, $2\text{Sm}(\text{CN})_3 + 3\text{Pt}(\text{CN})_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, durch doppelte Zersetzung des Baryumsalzes mit Samariumsulfat dargestellt, krystallisirt in wohl ausgebildeten, gelben Prismen, die blaues Licht reflektiren und an der Luft unveränderlich sind. Samariumnitrat, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet blassgelbe, leicht lösliche Prismen. Samariumacetat, $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, stellt kurze, wenig lösliche Prismen dar. Samariumsulfat, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, erscheint in wohlentwickelten, glänzenden Krystallen, welche viel schwerer löslich sind als die des Didymsulfates. Samariumselenat, $\text{Sm}_2(\text{SeO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, ist dem vorigen ähnlich, doch leicht in Wasser löslich. Samarium-Kaliumsulfat, $2\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich langsam als weisses Pulver ab, wenn Samariumacetat zu überschüssigem Kaliumsulfat zugegeben wird. Samarium-Ammoniumsulfat, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, kleine, tafelförmige Krystalle. Samariumselenit, $\text{Sm}_2\text{O}_3, 4\text{SeO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, wird durch Zusatz von seleniger Säure zur Lösung des essigsäuren Salzes als voluminöser, sich rasch in mikroskopische Nadeln umwandelnder Niederschlag erhalten. Samariumoxalat, $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, tritt als weisser oder schwachgelber, krystallinischer Niederschlag auf.

Die Samariumsalze schliessen sich ihrer Zusammensetzung enge an die Salze des Didyms an, mit welchem es überhaupt die grösste Aehnlichkeit aufweist. Eine Quantität Didymoxyd, welche bei der Darstellung des Samariumoxydes in reinem Zustande erhalten wurde, wurde durch fraktionirte Fällung mit Ammoniak ebenfalls in vier Portionen getheilt, deren jede das Verbindungsgewicht 142.3 zeigte. (Siehe dagegen Brauner, *diese Berichte* XVI, 1860.)

Schertel.

Krystallisirtes Calciumsilicophosphat, welches beim Entphosphorn des Eisens entsteht von Ad. Carnot und Richard (*Compt. rend.* 97, 316). Verfasser haben in einer Schlacke, welche bei dem Entphosphorn des Eisens nach der Methode von Thomas und Gilchrist in den Hütten von Joeuf (Meuthe et Moselle) abfällt, kleine, durchsichtige, blaue Krystalle beobachtet, welche dem orthorhombischen Systeme angehören. stark doppelbrechend sind und folgende Zusammensetzung besitzen: $P_2O_5 = 29.65$, $SiO_2 = 12.42$, $CaO = 53.20$, $Al_2O_3 = 2.76$, $FeO = 1.80$, MnO und $MgO =$ Spuren. Wenn die kleine Menge von Al_2O_3 und FeO vernachlässigt wird, berechnet sich für die Verbindung die Formel $Ca_3P_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$. Es ist das erste eigentliche kieselphosphorsaure Mineral, welches aufgefunden worden ist.

Pinner.

Ueber das Atomgewicht des Berylliums von T. S. Humpidge (*Royal Soc.* XXXV, 137). Metallisches Beryllium wurde dargestellt, indem die Dämpfe von Berylliumchlorid über Natrium geleitet wurden, welches in eisernen Schiffchen in einer Glasröhre sich befand. Das Metall enthielt $Be = 93.97$ pCt., $Be_2O_3 = 4.71$ pCt., $Fe 1.32$ pCt. und Spuren von Si. Die specifische Wärme, nach Regnault's Mischmethode in Terpentin von der specifischen Wärme 0.4231 ausgeführt, wurde im Mittel von vier Bestimmungen = 0.4316, nach Correctur für die Beimengungen = 0.4453 gefunden, so dass für das Atomgewicht 13.65, die Atomwärme 6.08 sich berechnet in naher Uebereinstimmung mit Nilson und Pettersson (vergl. *diese Berichte* XI, 381).

Schertel.

Bemerkungen zum Atomgewicht des Berylliums von J. Emerson Reynolds (*Royal Soc.* XXXV, 248). Verfasser deutet gegenüber den Versuchen von Humpidge auf die Unreinheit des von diesem benutzten Präparates hin und beruft sich als Stütze seiner Bestimmung der specifischen Wärme (vergl. *diese Berichte* XI, 1835) und des Atomgewichtes auf Hartley's spektroskopische Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XVI, 1859).

Schertel.

Ueber die reducirende Wirkung von Bleischwamm von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Fein vertheiltes Blei aus Bleiacetat durch Zink niedergeschlagen, von dem angenommen

wird, dass es keinen Wasserstoff eingeschlossen enthält, bildet aus verdünnter Salpeterlösung, zumal nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und bei erhöhter Temperatur, schon in kurzer Zeit deutlich nachweisbare Mengen Ammoniak.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Oxyde des Mangans von Odin T. Christensen (*Journ. pr. Chem.* [2] 28, 1—37). Aus der Abweichung der Krystallform des Braunit von derjenigen der übrigen Oxyde, R_2O_3 , sowie des Hausmannit von derjenigen der Spinelle war von Hermann und G. Rose geschlossen worden, dass der Braunit als $MnO \cdot MnO_2$, der Hausmannit als $2MnO \cdot MnO_2$ zu betrachten sei. Dass beide Mineralien durch verdünnte Salpetersäure diesen Constitutionsformeln entsprechend gespalten werden, scheint diese Anschauung zu bekräftigen. Verfasser bestätigte auch durch Versuch, dass das Manganoxyd durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure quantitativ in Manganoxydul und Manganhyperoxyd gespalten werde; dagegen wirkt Essigsäure auf geglühtes Oxyd nur wenig ein. Geglühtes Manganoxyduloxyd wird von Essigsäure um so weniger angegriffen, je concentrirter die Säure ist. Das Filtrat von der Behandlung mit Eisessig hat zimtbraune Farbe; der Rückstand hat noch die Zusammensetzung Mn_3O_4 . Manganoxyduloxydhydrat, nach Otto dargestellt, giebt bei Behandlung mit Eisessig eine braune Lösung, welche nach einigen Tagen zimtbraune, mikroskopische, rechteckige Tafeln abscheidet, die aus normalem, essigsauerm Manganoxyd, $Mn_2 \cdot O_6 \cdot (C_2H_3O)_6 + 4H_2O$, bestehen. Es war also durch die Säure Spaltung des Manganoxyduloxydes in MnO und Mn_2O_3 verursacht worden. Aehnliches bewirkt die concentrirte Schwefelsäure. — Man hat also nach dem Verfasser in dem Manganoxye das wirkliche Analogon des Eisenoxydes; doch befinden sich die Atome im Mn_2O_3 mehr im labilen Gleichgewichte, weil das Mangan gegenüber dem Sauerstoffe bestrebt ist, als tetravalentes Atom aufzutreten und verdünnten Säuren gegenüber unbeständig ist. Die Analogie zwischen Fe_2O_3 und Mn_2O_3 sucht Verfasser durch das Studium der Manganoxidsalze darzulegen. Essigsaueres Manganoxyd, $Mn_2 \cdot O_6 \cdot (C_2O_3O)_6 + 4H_2O$, wird dargestellt, indem man etwa 5 g Manganoxyduloxydhydrat mit 200 ccm reinem Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren digerirt, die schliesslich farblose Flüssigkeit mit den ausgeschiedenen Krystallen im Wasserbade erwärmt, die dunkle Lösung filtrirt, mit einigen Kubikcentimetern Wasser versetzt und im lose bedeckten Becherglase krystallisiren lässt. Die braunen Krystalle werden mit Eisessig gewaschen. Wird concentrirte Schwefelsäure mit den trockenen Krystallen gemischt und unter Abkühlen tropfenweise Wasser zugegeben, so entsteht eine tiefrothe Lösung, welche einen dunklen, kry-

stallinischen Niederschlag von Fremy's Salz $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2, 4\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ abscheidet. Orthophosphorsäure giebt beim Kochen mit den Krystallen einen lichtgrünlichen, phosphorsaures Natron, einen bräunlich violetten Niederschlag; Arsensäure und arsensaures Natron verhalten sich entsprechend. Feste Oxalsäure und Weinsäure erzeugen beim Schütteln mit der Lösung des Salzes in Essigsäure krystallische Niederschläge; Indigo wird beim Erhitzen mit der Lösung des Acetates entfärbt; Quecksilber beim Schütteln oxydirt. — Normales, phosphorsaures Manganoxyd, $\text{Mn}_2 \cdot \text{O}_6 \cdot (\text{PO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wird durch Erhitzen von Orthophosphorsäure mit der Lösung des essigsauren Manganoxydes in Eisessig oder durch allmähliches Eintragen einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Manganoxydul in eine auf 100° erwärmte Lösung reiner Orthophosphorsäure in der dreifachen Menge des Wassers dargestellt und bildet bei 100° getrocknet ein grünlich graues Pulver, auf welches verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure beim Kochen nicht einwirken. Das Wasser kann erst bei schwachem Glühen völlig ausgetrieben werden. Wird krystallisirte Phosphorsäure in einem Platintiegel geschmolzen und bei $110-170^\circ$ mit Manganidphosphat gesättigt und etwa 24 Stunden auf $170-190^\circ$ erhalten, so scheidet sich ein violetter Niederschlag $\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ab. — Arsensaures Manganoxyd, $\text{Mn}_2 \cdot \text{O}_6(\text{AsO}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$, wird wie das phosphorsaure Salz dargestellt und bildet ein graues Pulver, welches sich dem Phosphate ähnlich verhält. — Phosphorsaures Manganoxyd-Natron, $\text{Mn}_2 \cdot \text{Na}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, entsteht, wenn man die Lösung des essigsauren Manganoxydes in Eisessig oder die frisch bereitete Lösung des geglühten Manganoxydes in Salzsäure in überschüssige Lösung von Natriumpyrophosphat einfließen lässt. Die Flüssigkeit wird zuerst tiefroth und scheidet nach einiger Zeit ein rothes, krystallinisches Salz aus. — Zur Reihe dieser Salze rechnet der Verfasser auch Fremy's schwefelsaures Manganhyperoxyd-Manganoxydul, welchem er die Formel $\text{Mn}_2 \cdot \text{H}_2 \cdot 4\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ zutheilt. — Manganhyperoxyd im bedeckten Porzellantiegel vor dem Gebläse zur Weissgluth erhitzt, wurde zu Manganoxydul, was bereits Geuther und Pickering beobachtet hatten. — Otto's Manganoxydoxydul nimmt bereits beim Trocknen bei 100° Sauerstoff auf. Beim Kochen mit Salmiaklösung giebt es ebenso wie das geglühte etwas Manganoxydul ab.

Schertel.

Ueber Antimonpentajodid von J. H. Pendleton (*Chem. News* 48, 97). Reines Antimon wurde mit überschüssigem Jod in einer mit indifferentem Gas gefüllten Glasröhre geschmolzen und dann im Schwefelsäurebade längere Zeit erhitzt, während das andere Ende der Röhre kühl gehalten wurde. Wurde das Bad auf einer Temperatur von etwa 130° gehalten, so erhielt man eine homogene krystal-

liche Masse von dunkel brauner Farbe, deren Analyse Werthe ergab, die mit der Formel SbJ_5 nahe übereinstimmten. Der Schmelzpunkt des Produktes lag zwischen 78 und 79°. Die Verbindung erleidet bei geringer Temperaturerhöhung theilweise Zersetzung, analog dem Verhalten des Arsenpentajodides (*diese Berichte* XVI, 223).

Schertel.

Ueber die Erden des Gadolinites von Ytterby von Carl Auer von Welsbach (*Monatsh. für Chem.* 4, 630—642). In der, im Auszuge kaum wiederzugebenden Abhandlung wird eine bequemere Trennungsmethode der Gadoliniterden angegeben, die darauf beruht, dass man die basischen Nitrate nicht durch vorsichtiges Glühen der Neutralsalze darstellt und nachher die Masse auskocht, sondern dass man zur Lösung der Nitrate die vorher auf gewöhnlichem Wege bereiteten Oxyde hinzufügt.

Pinner.

Organische Chemie.

Ueber das specifische Gewicht von festem, geschmolzenen und in Lösung befindlichem Paraffin von George Beilby (*Chem. soc.* 1883, 388—390). Das untersuchte Paraffin schmolz bei 38° und hatte im festen Zustande bei 21° C. das specifische Gewicht 0.874 geschmolzen bei 38°: 0.783. Beim Lösen in Paraffinöl von 21° C. nahm das Volumen des Paraffins von 63.26 auf 69.76 zu, woraus sich das specifische Gewicht 0.7956 berechnet. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Paraffines änderte sich für je 1.375° C. um ± 0.001 .

Schertel.

Ueber die nitrirten Derivate des Aethylenhydrärs von A. Villiers (*Compt. rend.* 97, 258). Verfasser hat früher (vergl. *diese Berichte* XV, 1339) eine durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylenbromid erhaltene Verbindung, $C_2Br_2(NO_2)_4 \cdot 2KHO$, beschrieben, welche von Losanitsch (*diese Berichte* XVI, 51) für identisch mit dem von ihm dargestellten $CBrK(NO_2)_2$ erklärt worden ist. Verfasser glaubt trotzdem die von ihm aufgestellte Formel aufrecht erhalten zu müssen. Durch Säuren wird die Kaliumverbindung zuerst zerlegt, aber das freie Tetranitrodibromäthan zersetzt sich schnell weiter und liefert bromreichere Körper. Aus Bromäthyl und Bromäthylenbromid, $C_2H_3Br_3$, konnten mittelst Salpetersäure analoge Nitroprodukte nicht gewonnen werden. — Bei der Reduktion des Tetranitrodibromäthans mit Natriumamalgam tritt völlige Spaltung des Moleküls ein und es entstehen Ammoniak und Blausäure. Schwefel-

ammonium erzeugt daraus mehrere Reduktionsprodukte, von denen das erste beschrieben ist. Wenn man den Nitrokörper mit einer zur Lösung ungenügenden Menge verdünnten Ammoniaks übergießt, Schwefelwasserstoff bis zur Braunfärbung einleitet und die Flüssigkeit warm filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten hellbraune Krystalle der Zusammensetzung $C_2K_2(NO_2)_4$ ab, welche schon unter 100^0 decrepitiren, bei ca. 200^0 heftig explodiren und ebenso auf Zusatz selbst sehr verdünnter Säuren unter heftigster Explosion sich zersetzen.

Pinner.

Ueber emige Derivate des Mannithexylens von L. Henry (*Compt. rend.* 97, 260). Das bereits von Domac aus Hexylen und unterchloriger Säure dargestellte Hexylenchlorhydrin, $C_6H_{12}Cl(OH)$, kocht bei 170^0 und hat die Dichte 1.018 bei 11^0 . Hexylenoxyd vereinigt sich leicht mit Salzsäure und liefert ein dem beschriebenen isomeres Chlorhydrin, $C_6H_{12}ClOH$, welches ebenfalls bei $170 - 171^0$ kocht und bei 11^0 die Dichte 1.0143 besitzt. Mit Bromwasserstoff vereinigt sich Hexylenoxyd zu dem Bromhydrin, $C_6H_{12}BrOH$, einer etwas dicken, allmählich gelblich werdenden Flüssigkeit von stechendem Geruch und Geschmack mit dem Siedepunkt $188 - 190^0$ (Bar. = 769 mm) und der Dichte 1.2959 bei 11^0 . Das mittelst Jodwasserstoff dargestellte Jodhydrin bräunt sich schnell und ist nicht destillirbar. Das Acetylchlorhydrin, $C_6H_{12}ClOC_2H_5O$, aus dem Chlorhydrin mittelst Chloracetyl dargestellt, ist eine erfrischend riechende, bei $188 - 190^0$ siedende Flüssigkeit von der Dichte 1.04 bei 6^0 . Das Chloronitrin, $C_6H_{12}ClNO_3$, und das Dinitrin, $C_6H_{12}(NO_3)_2$, durch Eintropfenlassen von Hexylenchlorhydrin und von Hexylenoxyd in Salpeterschwefelsäure gewonnen, sind farblose, nicht destillirbare Flüssigkeiten. — Hexylenchlorid, $C_6H_{12}Cl_2$, entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Hexylen, ferner bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hexylenoxyd und ist eine schwach pfefferartig riechende Flüssigkeit, die bei $162 - 165^0$ kocht und bei 11^0 die Dichte 1.0527 besitzt. Durch alkoholische Kalilauge entsteht daraus Chlorhexylen, $C_6H_{11}Cl$, welches unangenehmen Geruch und stechenden Geschmack besitzt, bei 122^0 (Bar. = 768 mm) kocht und die Dichte 0.9036 bei 11^0 hat. Mit Schwefelsäure behandelt liefert es Hexylenketon, $C_6H_{12}O$, als angenehm pfefferartig riechende, brennend schmeckende, bei 125^0 (Bar. = 753 mm) kochende Flüssigkeit von der Dichte 0.8343 bei 11^0 .

Pinner.

Ueber die Molekulargewichte substituirtter Ammoniake. No. I, Triäthylamin von James Dewar und Alexander Scott (*Royal Soc.* XXXV, 347—349). Die substituirtten Ammoniake, besonders die tertiären Amine, erscheinen besonders geeignet, geringe Abweichungen von ganzen Zahlen der vereinigten Atomgewichte von Kohlenstoff und

Wasserstoff durch Summirung augenfällig hervortreten zu lassen. Die Verfasser bestimmten den Bromgehalt des bromwasserstoffsäuren Triäthylamins durch Titration nach dem Verfahren von Stas und berechneten daraus das Molekulargewicht des Salzes und erhielten nach Abzug des von Stas für Ammonium erhaltenen Werthes (18.074) das Atomgewicht der Gruppe C_6H_{12} . Da die Präparate die erforderliche Reinheit nicht besaßen und somit die Resultate der genauen Uebereinstimmung entbehren, so können die gehofften Ergebnisse erst von der versprochenen Fortsetzung der Untersuchung erwartet werden.

Schertel.

Vereinte Wirkung des Kaliumbichromats und der Halogene auf organische Stoffe von Godefroy (*Bull. soc. chim.* 40, 167—172). Leitet man trockenes Chlor durch ein Gemisch von Alkohol und Kaliumbichromat, so verwandelt sich letzteres in Chlorkalium und eine pulverige, braune Masse, welche danach in eine rothe Verbindung übergeht. Die braune Substanz (sie lässt sich leichter durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von 30 Theilen Jod, 80 g Bichromat, 70 g Alkohol und 350 g Wasser bereiten) ist ein Chromoxyd, $Cr_2O_4 \cdot 3H_2O$, welches bei 300° sein Wasser, später nach und nach Sauerstoff verliert und in ein schwarzes, schimmerndes, nach Erhitzen über Rothgluth grünes Sesquioxid übergeht; das Oxyd löst sich nur in siedenden concentrirten Säuren; das schwarze Sesquioxid bildet ein schmutzgraues Sulfat $Cr_2(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4$. Die rothe Verbindung stellt ein Kaliumchromchlorid, $4KCl \cdot Cr_2Cl_6 \cdot H_2O$, dar, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust violett resp. schieferblau wird und durch Wasser in Chlorkalium und Chromoxychlorid zerfällt. Neben der braunen und rothen Verbindung entsteht eine grüne Lösung, welche noch nicht untersuchte Chromchloride resp. -oxychloride enthält; aus dem Alkohol bilden sich beim Beginn der Reaction: Aldehyd, Chloräthyl, Chloracetyl und Aethylacetat. Verfasser hat das Studium der Einwirkung von Kaliumbichromat und Jod auf Anilin resp. Chinon resp. Resorcin begonnen.

Gabriel.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromäthylidenbromid von Arthur Michael (*Amer. chem. journ.* 5, 192—198). Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Bromäthylidenbromid erhielt Tawildaroff (*Jahresber.* 1875, 262) zwei Dibromäthylene (Sdp. 91° resp. 157°); Verfasser findet nur α -Dibromäthylene (Sdp. 88°) neben Bromacetylen und unverändertem Bromäthylidenbromid. α -Dibromäthylene besitzt, da es mit Aluminiumchlorid und Benzol asymmetrisches Diphenyläthylene, $CH_2 : C : (C_6H_5)_2$, liefert, nach Demole (*diese Berichte* XII, 2245) die Constitution $CBr_2 : CH_2$.

Nach dem Verfasser ist jedoch dieser Beweis nicht stichhaltig, da auch folgende Interpretation zulässig erscheint:

1. $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr} + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{CH}_2\text{Br} + \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$;
2. $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{HBr}$;
3. $\text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{HBr} + \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Auch gegen die Interpretation Demole's (*diese Berichte* XIII, 1980) bezüglich der Einwirkung des freien Sauerstoffs auf Dibromäthylen erhebt Verfasser Einwände.

Gabriel.

Darstellung acetonfreien Isobutyraldehyds von Wilh. Fossek (*Monatsh. für Chem.* 4, 660—662). Verfasser stellt reinen Isobutyraldehyd in der Weise dar, dass er die bei der Oxydation des Alkohols übergehenden Produkte zunächst durch einen auf 70—80° erwärmten Kolben und erst von da in den Kühler treten lässt, den rohen Aldehyd mit 1 pCt. concentrirter Schwefelsäure versetzt in der Kälte stehen lässt, wobei der Aldehyd sich polymerisirt, die Krystalle mit Wasser wäscht, trocknet und dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt und destillirt. Der Isobutyraldehyd siedet bei 63° (741 mm) und hat die Dichte 0.8057 bei 0°, 0.7898 bei 20°. Seine Dämpfe verursachen Uebelkeit und Kopfschmerzen.

Pinner.

Ueber Condensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate von Ad. Lieben und S. Zeisel (*Monatsh. für Chem.* 4, 531 bis 538). Constitution des Butyrylchlorals. Verfasser haben durch Erhitzen von Monochloraldehyd mit Aldehyd unter Zusatz einer Spur Salzsäure den Monochlorcrotonaldehyd, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}$, in nicht reinem Zustande als eine bei 148—160° siedende, stechend riechende, beim Stehen sich bräunende Flüssigkeit erhalten, die identisch war mit dem als Nebenprodukt bei der Darstellung von Butyrylchloral von Pinner aufgefundenen Monochlorcrotonaldehyd. Der Chlorcrotonaldehyd verbindet sich mit 2 Cl zu gewöhnlichem Butyrylchloral. Da nun der Chlorcrotonaldehyd nur $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CHO}$ zusammengesetzt sein kann und durch Chloraddition daraus Butyrylchloral entsteht, so muss diesem die Constitution $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHO}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHO}$ zukommen. Um Aufklärung darüber zu erlangen, haben die Verfasser das aus dem Butyrylchloral durch Basen entstehende Dichlorpropylen oxydirt, um zu sehen, ob darin eine CH_3 -Gruppe enthalten ist, weil alsdann Essigsäure daraus entstehen musste. Letzteres ist thatsächlich der Fall und es kommt daher dem Butyrylchloral die zweite der obigen Formeln zu.

Beiläufig sei hier bemerkt, dass die Constitution des Dichlorpropylen, namentlich das Vorhandensein der Methylgruppe in demselben, bereits durch die Ueberführung desselben in Tetrolsäure mittelst Natrium und Kohlensäure festgestellt war (vergl. *diese Berichte* XIV, 1081).

Pinner.

Ueber α - γ -Dichlorcrotonaldehyd, ein Condensationsprodukt des Monochloraldehyds von Konrad Natterer (*Monatsh. für Chem.* 4, 539 — 553). Durch 15stündiges Erhitzen von reinem Monochloraldehydhydrat mit einem Tropfen Schwefelsäure auf 100° entsteht neben Wasser als Condensationsprodukt der Dichlorcrotonaldehyd, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CHO}$. Man entfernt die wässrige Schicht, wäscht das Condensationsprodukt mit Wasser und destillirt es im Vacuum in eine mit Eis gekühlte, etwas Wasser enthaltende Vorlage. Das Destillat wird nochmals (zur Entfernung von Monochloraldehyd) gewaschen und im Vacuum fraktionirt. Der Dichlorcrotonaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende, scharf riechende, unter dem Druck von 18 mm bei 86 bis 87° siedende Flüssigkeit, die in fester Kohlensäure glasartig erstarrt. Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure nach der Methode von Lieben und Zeisel liefert die Verbindung etwas Butyraldehyd, normalen Butylalkohol und Crotonylalkohol, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure in energischer Reaction Oxalsäure und Monochloressigsäure. Sie verbindet sich unter Erwärmung mit Natriumbisulfit zu einer ziemlich schwer löslichen Verbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3 + 3$ oder $4 \text{H}_2\text{O}$. Ebenso verbindet sie sich leicht mit Brom zu Dichlordibrombutyraldehyd, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}$, einer schweren, ebenfalls erst in fester Kohlensäure erstarrenden Flüssigkeit, die mit Natriumbisulfit sich vereinigt und mit Wasser zusammengebracht ein festes, bei 72° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzendes Hydrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, liefert. Endlich verbindet sich der Dichlorcrotonaldehyd noch mit Salzsäure zu einer dem Butyrylchloral isomeren Verbindung $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$, welche dickflüssig ist, erst in fester Kohlensäure glasartig erstarrt, schwer in Wasser löslich ist, kein Hydrat bildet und mit Natriumbisulfit unter Erwärmung sich vereinigt. Dieser Trichlorbutyraldehyd wird durch rauchende Salpetersäure leicht zur entsprechenden Trichlorbuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$, oxydirt. Dieselbe bildet bei 73 — 75° schmelzende Krystalle, besitzt scharfen, an Monochloressigsäure erinnernden Geruch, wirkt, auf die Haut gebracht, blasenziehend, zerfließt beim Anreiben mit Wasser und löst sich in ca. 20 Theilen Wasser auf.

Pinner.

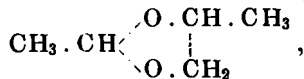
Ueber die Bildung von Croton- und β -Oxybuttersäurealdehyd aus Aethylaldehyd von Arthur Michael und Adolph Kopp (*Amer. chem. journ.* 5, 182 — 191). Verfasser fassen die Resultate einer Arbeit, über welche bereits eine vorläufige Notiz vorliegt (*diese Berichte* XII, 2091), wie folgt zusammen: 1. Das primäre Einwirkungsprodukt von Chlorzink auf Aethylaldehyd ist β -Oxybutyraldehyd. 2. Neutrale Alkalisalze wirken nicht auf Aldehyd ein. 3. Alkalische Kalisalze, sowie Natrium- und Kaliumhydrat wirken wie Chlorzink. Die Gegenwart von Wasser ist nicht immer nöthig, da

trockene Pottasche dieselbe Wirkung ausübt. 4. Alkalische Natriumsalze bilden unter denselben Bedingungen wie Kaliumsalze hauptsächlich Crotonaldehyd, Oele und wahrscheinlich etwas β -Oxybutylaldehyd. Trockene Soda hat keine Wirkung. 5. β -Oxybutylaldehyd geht durch Erhitzen mit mässig concentrirten Lösungen von Alkalisalzen oder Chlorzink theils in Crotonaldehyd, theils in höher siedende Oele über, welche destillirt in Crotonaldehyd zerfallen. Crotonaldehyd selbst verwandelt sich in höher siedende Produkte.

Durch Einwirkung von Kaliumsalzlösung (Carbonat, Phosphat, Formiat) auf wässrigen Methylaldehyd bei 100° erhalten Verfasser einen dunkelen Syrup, welcher durch partielle Fällung mit Bleiacetat gereinigt, nahezu die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ hat, bitter schmeckt, Fehling'sche Lösung reducirt und vielleicht identisch ist mit der von Butlerow erhaltenen Verbindung (*Jahresber. f. Chem.* 1861, 647; vergl. auch Tollens, *diese Berichte* XVI, 919).

Gabriel.

Einwirkung des Aldehyds auf Propylglycol von Arnaud de Gramont (*Compt. rend.* 97, 173). Durch zweitägiges Erhitzen von Aldehyd mit Isopropylglycol auf 160° (oberhalb 170° bilden sich empyreumatische Produkte) hat Verfasser eine bei 93° siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche er als Isopropylenacetal,



anspricht, trotzdem er in der Analyse schlecht stimmende Zahlen erhalten hat. Beim mehrtägigen Zusammenstehen mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung und man kann unter den Zersetzungsprodukten mit Leichtigkeit Aldehyd und Isopropylglycol nachweisen. Auf Isopropylenoxyd, C_3H_6O , wirkt Aldehyd erst oberhalb 140° ein und man erhält alsdann Produkte, die unter Verkohlung bis über 200° sieden.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Ameisensäure auf Erythrit von A. Henninger (durch *Chem. Centralbl.* 1883, 484 aus *Bull. soc. chim.* 39, 625). Als neue (vergl. *diese Berichte* V, 1059; VI, 70) Einwirkungsprodukte von Ameisensäure auf Erythrit werden das Dihydrofurfuran, C_4H_6O , der Crotonaldehyd, C_4H_6O , und ein Anhydrid des Erythrits, $C_4H_8O_3$, angekündigt. Den Rückstand von der Einwirkung der beiden Substanzen aufeinander bilden zwei Produkte, deren wichtigstes Tetraformin ist. Bei den Versuchen, die Constitution des Furfurans zu ermitteln, wurde kein Additionsprodukt, wohl aber ein Bromsubstitutionsprodukt, $C_4H_2Br_2O$, erhalten.

Gabriel.

Bequeme Darstellung der Bromessigsäure von Arthur Michael (*Amer. chem. Journ.* 5, 202.—203). Diese Methode beruht auf dem Zerfall der Verbindung $(C_2H_4O_2Br_2)_4HBr$ in Bromessig- und Brom-

wasserstoffsäure (Hell und Mühlhäuser, *diese Berichte* XI, 241). Ein Gemisch von 1 Molekül Essigsäure, etwas mehr als 1 Molekül Brom und eine geringe Menge Schwefelkohlenstoff (sämmliche Stoffe völlig trocken!) wird bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung am Rückflusskühler erhitzt. Durch Fraktioniren des Reaktionsprodukts erhält man etwa 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Bromessigsäure. Dibromessigsäure bildet sich dabei nicht.

Gabriel.

Ueber einige Reaktionen von Cyansilber, Ferrocyan- und Ferridcyansilber von C. L. Bloxam (*Chem. News* 48, 73). Ferrocyanilber giebt bei Behandlung mit Ammoniak Cyansilber, Cyanammonium und Eisenoxydul, theilweise auch metallisches Silber und Eisenoxyd; analog verläuft die Reaktion beim Erwärmen mit Kalihydrat; auch hierbei wird ein Theil des Silbers metallisch abgeschieden. — Ferridcyansilber wird in der Kälte durch Kalihydrat unter Abscheidung von Silberoxyd zersetzt; beim Erwärmen entsteht eine blassrothe Verbindung, die bei fortgesetztem Erhitzen sich schwärzt durch Bildung von metallischem Silber; der blassrothe Niederschlag ist das Produkt der Reaktion zwischen Silberoxyd und Ferridcyanalkalium, wie ein besonderer Versuch bewiesen hat. — Ferrocyanilber lässt beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser Ferridcyansilber, Cyansilber und metallisches Silber entstehen; Ferridcyansilber giebt beim Kochen mit Silberoxyd Eisenoxyd und Cyansilber.

Schertel.

Ueber die Reduktion des Ferridcyankaliums durch Cyanalkalium von C. L. Bloxam (*Chem. News* 48, 73). Eine Lösung krystallisirten Cyankaliums wurde mit rothem Blutlaugensalz in einer Retorte erhitzt, wobei viel Blausäure und Ammoniumcarbonat in das Destillat überging, während die rückständige Lösung eine reichliche Krystallisation von Ferrocyanalkalium lieferte, aber nur wenig cyansaures und ameisensaures Salz enthielt.

Schertel.

Untersuchungen der Blutlaugensalzschnmelze von K. Zulkowsky (*Dingl. Journ.* 249, 168—178). Den Gehalt der aufgelösten Schmelze an Ferrocyanalkalium kann man durch Titration und zwar in der Weise ermitteln, dass man in ein abgemessenes Volumen einer mit Schwefelsäure angesäuerten, heissen Zinklösung (110.82 g $K_2SO_4 \cdot ZnSO_4 + 6H_2O$ im L) die betreffende Blutlaugensalzlösung aus einer Bürette so lange zufließen lässt, bis Eisenchlorid eine schwache aber deutliche Blaufärbung am äussersten Rande des von Fließpapier aufgesogenen Probetropfens hervorruft; der Zinkniederschlag hat die Zusammensetzung $5Zn_2FeCy_6 + 2K_4FeCy_6$, so dass also $10ZnSO_4$ auf $7K_4FeCy_6$ wirken, d. h. also 1 ccm obiger Zinklösung 0.07385 g krystallisirtes Blutlaugensalz angiebt. Da nun zur Erkennung der Endreaktion für je 1 ccm Flüssigkeit rund 0.5 mg Blutlaugensalzüberschuss nöthig sind, so ergibt sich, wenn f das Flüssig-

keitsvolumen nach der Titration ist und p g Substanz zu V ccm gelöst wurden, wovon V ccm für z ccm obiger Zinklösung verbraucht wurden, der Procentgehalt $B = (7.385 Vz + 0.05 f) : p v$. — Um das Rhodankalium in der Schmelzelösung zu bestimmen, versetzt man sie zunächst zur Entfernung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure, lässt $\frac{1}{2}$ —1 Tag stehen, neutralisirt mit Zinkblumen, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Schwefligsäure und überschüssigem Kupfervitriol, wodurch Kupferrhodanür ausfällt, aus welchem man nach Ueberführung in das Sulfür die Rhodanwasserstoffsäure berechnet.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Knallquecksilbers, vorl. Mittheilung von A. Ehrenberg (*Journ. f. pr. Chem.* N. F. 28, 56). Rhodanwasserstoffsäure wirkt auf Knallquecksilber nicht wie Salzsäure unter Bildung von Hydroxylamin, sondern es entsteht nur Rhodanquecksilber, Rhodanammon und Kohlensäure. Rhodanalkalien setzen sich mit Knallquecksilber um wie Chloralkalien; es bildet sich fulminursaures Alkali und Rhodanquecksilber. Wird Knallquecksilber mit Schwefeläthyl und Wasser oder Alkohol im Rohr erhitzt, so erhält man neben fulminursaurem Quecksilber und fulminursaurem Ammon Schwefelquecksilber. Schwefelkohlenstoff wirkt unter denselben Bedingungen ebenso; aber bei Fernhalten von Wasser entstehen andere Produkte.

Schotten.

Ueber polymeres Trichloracetonitril von A. Weddige, vorl. Mittheilung (*Journ. f. prakt. Chem.* 28, 188). Werden polymerer Cyankohlensäureäthyläther und Phosphorchlorid in äquivalenten Mengen am Rückflusskühler erhitzt, so erhält man neben Phosphoroxychlorid ein dickflüssiges, gelbbraunes Oel, welches nach seinen Reaktionen als das Chlorid der *p*-Cyankohlensäure anzusehen ist. Wird dieses neuerdings mit Phosphorchlorid im Rohr auf 160° erhitzt, so entsteht eine Substanz, die die Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften des Trichloracetonitrils, $CNCCl_3$, hat und daher als ein Polymeres desselben anzusehen ist. Mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es grosse Blätter oder Prismen dar, die bei 91 — 92° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Ammoniak liefert es Substitutionsprodukte, die noch näher zu untersuchen sind.

Schotten.

Die Einwirkung einiger polyatomigen Alkohole auf Borax, einschliesslich der Chemie des Glycerinum boracis und des Mel boracis von Wyndham R. Dunstan (*Pharm. journ.* 1883, 41—44). Borax mit Glycerin befeuchtet färbt die Flamme grün (vergl. Senier und Lowe, *diese Berichte* XI, 1268). Aehnlich wirken Erythrit und Glycol; aber auch aus anderen polyatomigen Alkoholen, wie Mannit,

Dextrose, Lävulose entstehen durch Erhitzen mit trockenem Borax neben Natriummetaborat Verbindungen, welche die Flamme grün färben. Dieselben können dem Reaktionsgemisch durch Aether entzogen werden, bilden nach dem Verdunsten desselben meist amorphe Massen, werden vom Verfasser als Borsäureäther (borine) aufgefasst und zerfallen durch Wasser in Borsäure und den betreffenden Alkohol. — Der intermediären Bildung resp. späteren Zersetzung dieser Aether wird es zugeschrieben, dass die Boraxlösungen mit einem der obigen Alkohole versetzt, saure Reaktion annehmen; dass letztere beim Erhitzen der Flüssigkeit in die alkalische umschlägt, um beim Erkalten wieder sauer zu werden, ist eine Erscheinung, welche man bei jeder mit Borsäure schwach angesäuerten Natriummetaboratlösung beobachten kann. Das Mel boracis zeigt ein Verhalten, wie es die beschriebene Wirkung der Dextrose und Lävulose auf Borax voraussetzen lässt.

Gabriel.

Ueber das β -Butylglycol von Ad. Wurtz (*Compt. rend.* 97, 473). Das von Kekulé als Nebenprodukt bei der Reduktion des Aldehyds gewonnene β -Butylglycol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, erhält man in reichlicher Menge bei der Einwirkung von 1 procentigem Natriumamalgam auf eine kalte, verdünnte Lösung von reinem, völlig wasserlöslichen Aldol, nur muss die Flüssigkeit stets schwach sauer erhalten werden. Zu Ende der Reaktion neutralisirt man und destillirt im Vacuum, bis eine ölige Schicht sich abscheidet. Diese wird alsdann bis 160° bei 10 mm Druck, und das Destillat bei gewöhnlichem Druck destillirt, wobei der grösste Theil von 190 — 220° übergeht. Die unter dem Oel befindliche, salzdurchtränkte Masse wird im Vacuum getrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdampft und dann ebenfalls erst im Vacuum, dann bei gewöhnlichem Druck destillirt. Das Butylglycol ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich, kocht bei 207 — 208° (Bar. = 769 mm) und hat bei 0° die Dichte 1.0259. Mit Phosphorpentachlorid liefert es in äusserst heftiger Reaktion nur eine kleine Menge bei 130 — 135° siedenden Chlorürs, die Hauptmasse ist nicht destillirbar und enthält Chlor und Phosphor. Chloracetyl liefert in heftiger Reaktion ein von Chlor nicht zu befreiendes Acetylprodukt. Dagegen erhält man bei mehrtägigem Erhitzen des Glycols mit Essigsäureanhydrid auf 100° das Diacetin, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$, als eine schwach sauer riechende, in Wasser unlösliche, bei 206.5 — 208.5° siedende Flüssigkeit von der Dichte 1.055 bei 0° . Concentrirte Jodwasserstoffsäure verwandelt das Glycol in das nur im Vacuum unzersetzt (bei 10 mm Druck bei 115 — 116°) siedende Jodür, $\text{C}_4\text{H}_8\text{J}_2$, von der Dichte 2.291 bei 0° .

Neben dem Butylglycol entsteht bei der Reduction des Aldols eine unter gewöhnlichem Druck bei 220—250°, nach der Reinigung unter 15 mm Druck bei 160—165° siedende Verbindung, welche isomer ist dem Daldanalkohol, $C_8H_{16}O_3$.

Pinner.

Berichtigung von E. Schulze (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 28, 63). Die Angabe in der Abhandlung von Schulze und Barbieri (*diese Berichte* XVI, 1496), dass der lecithinartige Körper aus den Lupinenkeimlingen in Aether unlöslich, ist dahin zu berichtigen, dass derselbe sich in Aether, besonders in der Wärme, ziemlich leicht löst, aber in Wasser unlöslich ist.

Schotten.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylchlorid vorl. Mittheilung von E. Kauder (*Journ. f. pr. Chemie* 28, 191). Nachdem 1 Theil Succinylchlorid mit 3 Theilen Chlorphosphor im Rohr auf 230° erhitzt war, entwich beim Oeffnen Salzsäure und bei der Fraktionirung des Röhreninhalts ging zuerst Phosphoroxychlorid über, dann gegen 215° ein in Wasser unlösliches, in der Kälte krystallinisch erstarrendes, scharf riechendes Oel vom specifischen Gewicht 1.694 und der Zusammensetzung C_4Cl_6O . Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird dieser Körper in ein bei 119.5° schmelzendes Säureanhydrid von der Formel $C_4Cl_2O_3$ verwandelt. Mit der Untersuchung desselben, sowie der aus Citronensäure und Weinsäure unter der Einwirkung des Chlorphosphors entstehenden Körper ist der Verfasser noch beschäftigt.

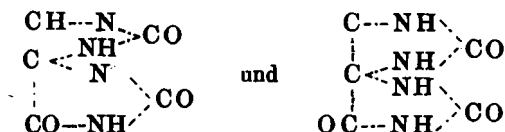
Schotten.

Löslichkeit der Harnsäure in Salzlösungen von E. Jahns (*Arch. Pharm.* 21, 511—522). »Aus den mitgetheilten Versuchen muss geschlossen werden, dass allein die Carbonate, und zwar sowohl der Alkalien als der alkalischen Erden die vermehrte Löslichkeit der Harnsäure in den Mineralwässern bedingt haben, derart, dass das Lösungsvermögen der letzteren für Harnsäure bei hinlänglicher Verdünnung ihrem Gehalt an jenen Salzen direkt proportional ist; »bei hinlänglicher Verdünnung« insofern, als bei concentrirteren, carbonatreichen Wässern zwar entsprechend mehr Harnsäuresalze entstehen, allein das vorhandene Wasserquantum nicht ausreicht, sie völlig in Lösung zu halten.

Gabriel.

Neue Synthese des Allantoïns und einige Vermuthungen über die Constitution der Harnsäure von Arthur Michael (*Amer. chem. journ.* 5, 198—202). Durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Gewichtstheile von Mesoxalsäure und Harnstoff auf 110° erhielt Verfasser statt des erwarteten Mesoxalylbiureids, $C_5H_4N_4O_4$, neben Kohlensäure Allantoïn, $C_3H_4O_6 + 2CO N_2H_4 = C_4H_6N_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$. Mesoxalsäure allein spaltet bei 110° keine Kohlensäure ab, dagegen tritt ebenfalls Kohlensäure auf, wenn obiges Gemisch mit

Phosphortrichlorid auf 80° erhitzt wird. — Wie Allantoïn, $C_4H_6N_4O_3$, durch Reduktion in Glycoluril, $C_4H_6N_4O_2$, übergeht, so liesse sich vielleicht Mesoxalybiureid in die um 1 Sauerstoffatom ärmere Harnsäure verwandeln. Von den beiden Constitutionsformeln



steht letztere nach dem Verfasser mit den Eigenschaften der Harnsäure besser im Einklang.

Gabriel.

Ueber ein neues Glycerin von A. Colson (*Compt. rend.* 97, 177). Durch Einwirkung von Brom auf Mesitylendampf und Destillation des Rohprodukts im Vacuum hat Verfasser ein bei 210 — 225° übergehendes Oel, $C_9H_9Br_3$, erhalten, aus welchem durch anhaltendes Abkühlen Krystalle gewonnen wurden, die nach dem Umkrystallisiren bei 94.5° schmolzen. Das rohe, bei 210 — 225° destillirende Oel wurde durch Kochen mit Wasser und Bleicarbonat zersetzt und dadurch Mesitylenglycerin, $C_6H_3(CH_2OH)_3$, dargestellt, welches nach umständlichem Verfahren gereinigt, eine dicke, sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Chloroform lösliche, bitter schmeckende Flüssigkeit bildet. Mittelst rauchender Bromwasserstoffsäure konnte daraus das bei 94.5° schmelzende Tribromid, mittelst Salzsäure das bei 277 — 284° siedende Trichlorid wiedergewonnen werden. In dem oben erwähnten öligen Tribromid ist noch eine isomere Verbindung enthalten, denn aus dem Zersetzungsprodukt desselben mit Wasser konnte Verfasser nach dem Verdampfen des Wassers durch Aether eine Verbindung $C_6H_3Br \cdot CH_3 \cdot (CH_2OH)_2$ ausziehen, welche gestreifte, bei 126° schmelzende Blättchen bildet, in 55 Theilen kochenden, wenig in kaltem Wasser sich löst, noch weniger in Aether, sehr leicht in Alkohol löslich ist, keinen Geruch und Geschmack besitzt und selbst beim Kochen mit Pottasche das Brom nicht verliert. Durch Bromwasserstoffsäure wird diese Verbindung in ein bei 81 — 82° schmelzendes Tribromid, $C_6H_3Br \cdot CH_3(CH_2Br)_2$, übergeführt.

Pinner.

Beitrag zur Untersuchung der Fette von Eduard Valenta (*Dingl. Journ.* 249, 270—273). Verfasser hat die Verseifungswerthe (d. h. die Milligramme Kalihydrat, welche zur Verseifung von 1 g Fett nöthig sind) für verschiedene Fettarten ermittelt und tabellarisch zusammengestellt; es ergiebt sich 1) für Aprikosenkernöl, Oel aus süssen und bitteren Mandeln, Arachisöl, Baumwollsamönl, Olivenöl, Sesamöl als Mittelwerth 193; 2) für Kürbisöl, Oelkuchenöl (Olivenkernöl), Röllöl (wahrscheinlich aus einer ungarischen Crucifere), als Mittelwerth 188.1; 3) für Rüböl, Rapsöl, Hederichöl, Ricinusöl als

Mittelwerth 177.1; 4) für feste Thierfette die Mittelzahl 195; für Cocusnussöl 270.7—275.5; für Palmkernöl 264.8. Diese Zahlen können bei Prüfung eines Fettes als Anhalt dienen. Gabriel.

Ueber die Gegenwart von Mannit im Ananas von L. Lindet (*Bull. soc. chim.* 40, 65—66). Verfasser findet im Ananas 8.2 pCt. Saccharose und 2.6 pCt. reducirenden Zuckers. Lässt man Ananasbrei gähren, so gewinnt man einen Wein, welcher Mannit enthält; letzterer repräsentirt nicht weniger als 1 pCt. vom Gewicht des rohen Ananas, und ist, wie Verfasser vorläufig glaubt, nicht erst durch Gährung der Saccharose entstanden. Gabriel.

Ueber den Einfluss der Wärme auf die Polarisation der Rübensäfte von P. Degner (*Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie* 1883, 140—146). Verfasser schliesst aus seinen Versuchen, »dass durch (5—10 minutliche) Erwärmung sowohl der mit Alkohol versetzten wie der alkoholfreien Rübensäfte (im Wasserbade) nach der Hinzufügung von Bleiessig mehr optisch — nach rechts oder nach links — active Substanzen niedergeschlagen oder unwirksam gemacht werden, als dies ohne Anwendung von Wärme geschieht«. Gabriel.

Studien zur Kenntniss der Melasseentzuckerung mittelst Kalk und Alkohol von P. Degner (*Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie* 1883, 351—460). Verfasser unterwirft die verschiedenen, auf Anwendung von Kalk und Alkohol beruhenden Methoden der Melasseentzuckerung nach Manowry, Weinrich, Eissfeldt u. s. w. einer vergleichenden, sehr umfangreichen Experimentalkritik; er bildet sich aus dem in vielen Tabellen mitgetheilten Zahlenmaterial ein Urtheil über die Einwirkung des Kalks auf die Melasse, über die Entstehung der Kalksalze, der Zuckerverluste, über die Ursachen der verschiedenen Schnelligkeit in der Auslaugung u. s. w. Die gewonnenen Resultate (367—398) lassen sich in der Kürze nicht wiedergeben. Gabriel.

Ueber Darstellung und chemische Natur des Cellulosezuckers von E. Flechsig (*Zeitschr. physiol. Chem.* 7, 523—540). Das aus einer in der Kälte frisch bereiteten Lösung von Cellulose in starker Schwefelsäure durch viel Wasser niedergeschlagene »Amuloïd« unterscheidet sich von der Cellulose durch seine Löslichkeit in Wasser und die Fähigkeit unter Einfluss kalter verdünnter Säuren in Dextrin überzugehen, es wird aber, entgegen älteren Angaben, durch Jod allein (ohne Säure) nicht blau gefärbt. Holzschwefelsäure bildet sich in dieser Lösung erst nach einiger Zeit (sie bildet sich sofort bei Anwendung concentrirterer oder warmer Säure). Nach Prüfung verschiedener Verfahren zur Darstellung des Cellulosezuckers empfiehlt Flechsig das folgende, welches sich dem von Braconnot (*Ann. chim. phys.* 1819) benutzten anschliesst. 250g lufttrockene (= 234.5g

trocken) entfettete Watte wird in eine erkaltete Mischung von 1250 g reiner Schwefelsäure (75 pCt. Schwefelsäureanhydrid) und 420 g Wasser portionenweise eingetragen, nach einer Stunde circa $\frac{2}{3}$ Volum Wasser zugefügt, nach einem Tag filtrirt und das Ganze auf $2\frac{1}{2}$ L gebracht. Von dieser Flüssigkeit werden je 50 ccm auf 900 ccm verdünnt und 5–6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Schwefelsäure durch Baryt entfernt, eingedampft, die nach Zusatz von etwas Aether ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol gewaschen, ihre wässrige Lösung durch Thierkohle entfärbt und die wieder erhaltenen Krystalle theils aus absolutem Aethylalkohol, theils aus Methylalkohol umkrystallisirt. Der so dargestellte Zucker zeigte eine spezifische Drehung von + 52.92 resp. 53.04° im Wild'schen Polaristrobometer; sein Reductionsvermögen, nach der Gleichung von Allihn (*Journ. pr. Chem.* 180, 61)

$$y = -2.5647 + 2.0522 x - 0.0007576 x^2$$

aus der reducirten Kupfermenge y (x bezeichnet das Gewicht des Zuckers) berechnet, stimmte genau mit dem der Dextrose überein; die bisher ohne genügende Beweise angenommene Identität des Cellulosezuckers mit Traubenzucker ist demnach sicher festgestellt.

Herter.

Ueber die Wirkung von Licht und Wärme auf Rohr- und Invertzucker von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 341). Wird eine 5proc. Rohrzuckerlösung vierzehn Tage im verschlossenen Kolben auf fast 100° erwärmt, so enthält sie etwa 3 pCt. Glucose, eine Säure und eine flüchtige Substanz, die mit Jod Jodoform liefert, aber kein Alkohol ist. Licht ohne Anwendung von Wärme verändert Rohrzucker weder bei Luftabschluss noch in Gegenwart der atmosphärischen Luft. Die Versuchsdauer betrug 17 Monate. (Vergl. das abweichende Resultat von Rouet (*Compt. rend.* 1871, 1049).

Schotten.

Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren von F. Salomon (*Journ. pr. Chem.* 28, 82–154). Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure ist nicht als eine Spaltung des Moleküls im Zucker und Dextrin aufzufassen, wie Muskulus seiner Zeit behauptet hat, sondern mit Payen als eine gradweise Umwandlung. Zunächst bildet sich lösliche Stärke, dann das noch einfacher constituirt gedachte Dextrin. Mit der Bildung des Dextrins beginnt auch dessen Hydratirung. Die Bildung von Maltose während des Umwandlungsprocesses ist nicht anzunehmen. Da die Zuckerbildung sehr innig mit der Zeitdauer des Processes und der Concentration der Säure verknüpft ist, so hat man sich den Vorgang ähnlich dem der Aetherbildung zu denken. Die organischen Säuren erzeugen dieselben Produkte, wie die anorganischen; nur wirken sie bedeutend schwächer.

Schotten.

Synthetische Untersuchungen in der Glycosidgruppe (II) von Arthur Michael (*Amer. chem. journ.* 5, 171—182). Erhitzt man 1 Theil Phenylglycosid mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen trocknes Natriumacetat etwa 3 Stunden im Wasserbad, giesst dann in Wasser, lässt mehrere Stunden stehen, erwärmt das Wasser gelinde, lässt dann erkalten und filtrirt, so bleibt im Rückstand Tetraacetylphenylglycosid, $C_6H_7O \cdot OC_6H_5 \cdot (OC_2H_3O)_4$, zurück, welches aus heissem Alkohol in weissen, glitzernden, langen Nadeln anschießt; durch siedenden Alkohol wird es in geringem Grade zersetzt (Geruch nach Aethylacetat). — Bezüglich des weiteren Inhaltes dieser Publikation kann auf die früheren Mittheilungen (*diese Berichte* XII, 2260, XIV, 2100, XV, 1923) verwiesen werden.

Gabriel.

Ueber ein Isomeres des Laurols von A. Renard (*Compt. rend.* 97, 328). Durch wiederholtes Behandeln der bei 180—200° siedenden Antheile der Harzessenz mit gewöhnlicher Schwefelsäure und Entfernen der dabei entstehenden Condensationsprodukte hat Verfasser einen von der Säure nicht angreifbaren, bei 193—195° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{11}H_{16}$, isolirt, der die Dichte 0.8588 bei 19° besitzt, durch rauchende Salpetersäure in ein öliges Mononitroprodukt verwandelt, durch gewöhnliche Salpetersäure bei 80° zu Isophthalsäure oxydirt und durch rauchende Schwefelsäure in eine Monosulfonsäure, deren Baryumsalz, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + H_2O$, sehr wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich ist, übergeführt wird. Verfasser hält diesen Kohlenwasserstoff für *m*-Aethylpropylbenzol.

Pinner.

Ueber ein Oxydationsprodukt des Diäthylbenzols von Allen und Underwood (*Bull. soc. chim.* 40, 100—101). Aus den bei Einwirkung von Benzol auf Aluminiumchlorid und Chloräthyl entstehenden Diäthylbenzolen (Siedepunkt 175—185°) wurden die Barytsalze der Sulfosäuren bereitet und das in Wasser löslichste Barytsalz in den Kohlenwasserstoff, Siedepunkt 176—179°, zurückverwandelt. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt gab selbiger feine weisse Nadeln einer bei 200—210° schmelzenden Säure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, welche durch weitere Oxydation in Isophthalsäure überging.

Gabriel.

Derivate des Amylbenzols von F. W. Dafert (*Monatsh. für Chem.* 4, 616—629). Nach der Methode von Lippmann und Luginin hat Verfasser durch Einwirkung von Benzylidenchlorid auf mit Benzol verdünntes Zinkäthyl Amylbenzol (Diäthylphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH \cdot (C_2H_5)_2$), dargestellt. Als Nebenprodukt des nach umständlicher Reinigung bei 178—180° siedenden Amylbenzols wurde ein oberhalb 360° siedender Kohlenwasserstoff, anscheinend $C_{22}H_{30}$, erhalten.

Schwefelsäure wirkt nur schwer auf Amylbenzol ein und es entsteht eine Sulfosäure, deren Baryumsalz, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Durch Einwirkung von Brom auf siedendes Amylbenzol wurde Bromamylbenzol, $C_{11}H_{15}Br$, dem Verfasser die Constitutionsformel $C_6H_5 \cdot CH \cdot \begin{matrix} CHBr \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$ zuschreibt, gewonnen. Dasselbe zersetzt sich unter gewöhnlichem Druck bei 188—190°, siedet unter 40 mm Druck bei 77—80° unter theilweiser Zersetzung, raucht an der Luft, greift die Augen heftig an und besitzt bei 21° die Dichte 1.2834. Durch Kochen mit Wasser wird es ebenso wie durch Kalilauge unter Bromwasserstoffabspaltung in Amenylbenzol, $C_{11}H_{14}$, verwandelt. Dieses siedet unter theilweiser Polymerisation zu Diamenylbenzol bei 173° und ist eine stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, die mit Begierde Brom addirt. Das Diamenylbenzol, $C_{22}H_{28}$, siedet bei 208—212°, hat bei 23° die Dichte 0.9601 und ist nicht fähig Brom zu addiren. Bei der Oxydation des Amenylbenzols wurde lediglich Benzoëssäure und Essigsäure, bei der des Diamenylbenzols neben diesen Säuren hauptsächlich eine krystallinische Säure von heftigem, die Augen stark angreifenden Geruch erhalten.

Plüner.

Oxydation des β -Cymolsulfamids von Ira Remsen und W. C. Day (*Amer. chem. journ.* 5, 149—161). Wie bei der Oxydation des Sulfamids aus gewöhnlichem Cymol, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot SO_2NH_2 \cdot C_3H_7$ (1:2:4), die Gruppe SO_2NH_2 einen schützenden Einfluss auf das in Orthostellung befindliche Methyl ausübt (vergl. Remsen und Hall, *diese Berichte* XII, 1432), so schützt sie auch nachstehenden Versuchen zufolge die in Orthostellung befindliche Propylgruppe des β -Cymolsulfamids, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2 \cdot C_3H_7$ (1:3:4).

Bromcymol, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_3H_7$ (1:2:4), vom Siedepunkt 237° wurde durch ein Gemisch von rauchender und von concentrirter Schwefelsäure sulfonirt, die entstandene Säure in ein, lange Nadeln bildendes Kalksalz übergeführt, (ein zweites, nicht krystallinisch zu erhaltendes blieb in den Laugen); jenes hat die Formel $(C_{10}H_{12}BrSO_2)Ca + 9\frac{1}{2}H_2O$ und wird bei 125° wasserfrei. Ebenfalls $9\frac{1}{2}H_2O$ enthält das leicht verwitternde Baryum- und das Magnesiumsalz, $8H_2O$ das Zinksalz.

Alle Salze krystallisiren in langen Nadeln und lösen sich leichter in heissem als in kaltem Wasser. Das Natriumsalz (feine Nadeln) enthält $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser und ist in kaltem und warmem Wasser leicht löslich; daraus wurde das Bromcymolsulfamid bereitet, welches nur wenig, selbst in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und bei 197° (corr.) schmilzt. Zur Elimination des Broms setzten Verfasser das Amid 14 Tage der Einwirkung von Natrium-

amalgam aus, engten darnach die mit Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit bis zur möglichst vollständigen Abscheidung des Kaliumsulfats ein, dampften die Mutterlauge zur Trockniss (110°), liessen alsdann Phosphorpentachlorid und schliesslich Ammoniak einwirken, und erhielten aus dem Reaktionsprodukt durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol glitzernde, flache Nadeln von β -Cymolsulfamid, bei 151° schmelzend. Spica's β -Cymolsulfamid vom Schmelzpunkt 73.5—74° (*diese Berichte* XIV, 652) ist möglicherweise ein Derivat des *m*-Cymols (vergl. *id. ibid.* XVI, 791; ferner Claus, *ibid.* XIV, 2139; XVI, 1015). Beim Schmelzen dieses Amids mit Kalihydrat tritt Thymolgeruch auf. Oxydirt man das Amid (5 g) mit Kaliumbichromat (25 g) und Schwefelsäure (40 g), welche mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, durch 6stündiges Kochen, so bleibt nach dem Filtriren des Reaktionsgemisches eine Substanz auf dem Filter, welche durch Lösen in Soda, Ausfällen mit Säure und wiederholte Ueberführung in das leicht lösliche Baryumsalz vom unangegriffenen Amid befreit, aus heissem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 244° (corr.) anschießt: sie ist β -Sulfamin-*p*-propylbenzoësäure, $C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot SO_2NH_2 \cdot COOH$ (1:2:4). Ihr Baryumsalz hat die Formel $(C_{10}H_{12}SO_4N)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Die nachfolgende Untersuchung lässt es ungewiss, ob in dem erhaltenen β -Cymolsulfamid die Normalpropylgruppe des Cymols noch unverändert, oder ob sie nicht vielleicht in Isopropyl übergegangen ist.

Gabriel.

Oxydation des *p*-Dipropylsulfamids von Ira Remsen und E. H. Keiser (*Amer. chem. journ.* 5, 161—171). 75 g *p*-Dipropylbenzol (bei 224° corr. siedend) wurden durch kurzes Erwärmen mit 75 ccm rauchender Schwefelsäure in die Sulfonsäure, diese in das Baryumsalz, letzteres in das Kaliumsalz, $C_{12}H_{12}SO_3K + 4H_2O$ verwandelt und daraus in üblicher Weise das Amid bereitet; selbiges krystallisirt nach G. H. Williams in Rhomboëdern. Beim Kochen von 10 g Amid mit 66 g Kaliumpyrochromat und 96 g Schwefelsäure (mit ihrem 3fachen Volumen Wassers verdünnt) tritt noch langsamer als beim β -Cymolsulfamid (voriges Referat) Oxydation ein; aus der erkaltenden Reaktionsflüssigkeit scheidet sich α -Sulfamin-*p*-propylbenzoësäure aus, welche aus siedendem Wasser umkrystallisirt lange Nadeln vom Schmelzpunkt 212—213° bildet; daraus wurde das Baryum- und Calciumsalz (beide sehr leicht löslich, letzteres enthält 6 H₂O auf 1 Ca), ein in kleinen, blauen Krystallen auftretendes Kupfersalz (durch Kochen einer Lösung der freien Säure mit Kupferoxyd) von der Formel $(C_{10}H_{12}SO_4N)_3HCu + 2H_2O$ und das flockige, am Licht sich bräunende Silbersalz dargestellt. Die Verfasser halten es, auf frühere Resultate gestützt, für kaum zweifelhaft, dass bei der Oxy-

dation des *p*-Dipropylbenzolsulfamids das der SO_2NH_2 -Gruppe benachbarte Propyl intakt geblieben ist, also der obigen Säure die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$ (1 : 2 : 4) zukommt. Nun ist sie aber von der in voriger Abhandlung beschriebenen β -Sulfamin-*p*-propylbenzoësäure verschieden, mit welcher sie hinsichtlich der Stellung des Substituenten am Benzolkern übereinstimmt; dieser Unterschied ist vielleicht dadurch zu erklären, dass die eine Säure Propyl, die andere Isopropyl enthält. — Kocht man *p*-Dipropylbenzol (5 g) mit 33 g Kaliumpyrochromat und 48 g Schwefelsäure (wie oben verdünnt) mehrere Stunden lang und bläst mit Wasserdampf den unangegriffenen Kohlenwasserstoff ab, so erhält man Terephtalsäure. — Durch Eindampfen der von der α -Sulfaminpropylbenzoësäure abfiltrirten Oxydationsflüssigkeit wurden geringe Mengen von Monokaliumsulfoterephtalat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{SO}_3\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Gabriel.

Notizen über Halogenderivate von R. Benedikt und M. von Schmidt (*Monatsh. für Chem.* 4, 604—609). Das Tribromphenol wird in eisessigsaurer Lösung durch Chlor in der Siedehitze in Trichlorphenol umgewandelt. Jodkalium wirkt auf Tribromphenol gar nicht, auf Tribromresorcin nur wenig ein, Tribromphloroglucin wird bei Kochhitze durch 2 Moleküle KJ in eine unlösliche Verbindung, $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrJ}_2\text{O}_3$, übergeführt. Durch einen grösseren Ueberschuss von Jodkalium wird diese Verbindung zersetzt und bei Anwendung von 7 KJ ist Alles gelöst, aber in der Lösung lediglich Phloroglucin enthalten, ($2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}_3 + 7\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 6\text{KBr} + \text{KJ}_2\text{O}_3 + 3\text{J}_2$). Durch Einwirkung von Chlor auf Pentachlorphenol wurde nur einmal eine krystallisirende Substanz, $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}$, erhalten, die jedoch wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes (46°) nicht Pentachlorphenolchlorid zu sein scheint. Leitet man Chlor durch Pentachlorphenol in eisessigsaurer Lösung, so erhält man die Verbindung $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}$, welche aus Petroleumäther in grossen, farblosen, bei 102° schmelzenden Säulen krystallisirt und in Kalilauge unter Zersetzung sich löst. Die eisessigsauren Mutterlaugen enthalten nach dem Auskrystallisiren der Verbindung $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}$ in geringer Menge eine Verbindung, welche anscheinend $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}$ zusammengesetzt ist und bei circa 100° schmilzt.

Pinner.

Ueber die Rothfärbung von Carbonsäure von W. Meyke (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1883, 425—432). Die Rothfärbung der reinen, krystallisirten, weissen Carbonsäure wird durch Aufbewahrung in bleihaltigen Glasgefässen hervorgerufen und nicht durch Ammoniumnitrit; dies bewirkt vielmehr Grünfärbung.

Gabriel.

Methylierung der Phenole von Camille Vincent (*Bull. soc. chim.* 40, 106—107). In ein mit trockenem Natriumphenolat gefülltes, auf 190 — 200° erhitztes Gefäss lässt man durch ein bis auf den Boden

reichendes Zuleitungsrohr Chlormethyl treten und zwar so schnell, wie es die aus dem Ableitungsrohr austretenden Dämpfe des entstehenden Anisols gestatten; in ca. 1 Stunde kann man 1 kg Phenolat zersetzen. Kalium- α -naphtolat wird bei 280° in analoger Weise in Methyl- α -naphtoläther verwandelt, welcher bei 269—270° siedet, stark lichtbrechend ist ($n = 1.6187$ für Natriumlicht) und stark und anhaltend nach Orangenblüthen riecht; ähnlich riecht die isomere β -Verbindung, welche bei 300° aus Kalium- β -naphtolat entsteht; sie bildet weisse, glänzende, bei 70.5° schmelzende Blättchen. Gabriel.

Ueber ein viertes Monobromphenol von F. Fittica (*Journ. pr. Chem.* 28, 176—188). Das vierte Bromphenol wurde gewonnen, indem 10 g Phenol, in 10 g absolutem Alkohol gelöst, unter Abkühlung allmählich mit 17 g Brom versetzt wurden. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Waschen mit Wasser und Natriumcarbonat fraktionirt. Während der bei 195—210° übergehende Antheil in einer Kältemischung vollständig erstarrte und weitere Fraktionen zum Theil fest wurden, blieb das von 235—240° übergegangene flüssig. Aus dieser Menge wurde durch vorsichtiges Fraktioniren das bei 236—238° siedende, in einer Kältemischung flüssig bleibende, vierte Bromphenol gewonnen. In Eisessig gelöst mit Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht behandelt geht das Bromphenol zunächst in eine »Molekülverbindung« von Mono- und Dinitrobromphenol über. Aus dieser lässt sich entweder durch weitere Behandlung mit Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht oder durch Kochen mit Barytwasser und Versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure ein bei 108—110° schmelzendes Dinitrobromphenol gewinnen. In der salzsauren Mutterlauge ist eine Molekülverbindung von 2 Molekülen Bromnitro- und 1 Molekül Bromdinitrophenol enthalten. Schotten.

Notiz über die Wirkung von Allyljodid auf Phenol in Gegenwart von Zink oder Aluminium von Percy Frankland und T. Turner (*Chem. Soc.* 1883, I, 357). Durch allmählichen Zusatz von Allyljodid zu erhitztem, mit Zink- oder Aluminiumfolie versetztem Phenol bildet sich unter Entwicklung von Jodwasserstoff ein bei 223—225° siedendes Oel, dessen Analyse nicht die Zahlen für Allylphenol, sondern für Propylphenol ergab. Schotten.

Versuche über Darstellung von Nitrophenetol von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* 28, 62). Beim Erhitzen von Nitrophenolnatrium mit ätherschwefelsaurem Salz in wässriger Lösung am Rückflusskühler entsteht nur sehr wenig Nitrophenetol. Bei dem Versuch, die Substanzen in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen, trat meist Explosion ein, ehe die Temperatur von 150° erreicht war. Schotten

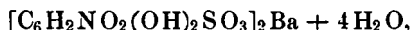
Ueber Phenyloxyacet-Imidoäther und -Amidin, vorl. Mittheilung von C. Beyer (*Journ. pr. Chem.* 28; 190). Die salzsaure Verbindung des genannten Aethers entsteht durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Benzaldehydcyanhydrin. Dieser Körper, Nadelchen vom Schmelzpunkt 121° , zerfällt mit Wasser in Mandelsäureäthyläther und Chlorammonium. Der Mandelsäureäther ist, entgegengesetzt den Angaben von Luginin und Naquet (*Ann.* 189, 300), ein schweres, farbloses, nach Jasmin riechendes Oel, welches bei 254° siedet und in einer Kältemischung erstarrt. Durch Hitze zerfällt der salzsaure Imidoäther in Mandelsäureamid (Schmp. 132°) und Chloräthyl. Durch Versetzen mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether wird aus der salzsauren Verbindung der freie Imidoäther gewonnen. Er krystallisirt aus Ligroin in feinen Nadeln (Schmp. 71°). Alkoholisches Ammoniak verwandelt den salzsauren Aether in salzsaures Phenyloxyacetamidin, welches aus Wasser in Prismen krystallisirt, die bei 213° schmelzen. Aus der salzsauren Verbindung wird das freie Amidin ebenfalls im krystallisirten Zustand gewonnen. Es ist in Aether wenig löslich und besitzt stark alkalische Reaction.

Schotten.

Ueber Amidoazobenzolparasulfosäure von J. V. Janovsky (*Monatsh. für Chem.* 4, 652—659). Die bei der Reduktion der vom Verfasser früher beschriebenen Nitroazobenzolparasulfosäure (vergl. diese Berichte XVI, 1499) mit Zinnchlorür entstehende Amidosäure ist nach den weiteren Untersuchungen des Verfassers Amidohydrazobenzolsulfosäure, $C_6H_4(NH_2) \cdot (NH)_2C_6H_4SO_3H$. Bei der Behandlung mit Kaliumnitrit liefert sie zunächst die eigentliche Amidoazobenzolsulfosäure und wird dann in die entsprechende Diazoverbindung übergeführt. Die Amidoazosäure, $C_6H_4NH_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + H_2O$, entsteht aber auch auf Zusatz der berechneten Menge Ammoniumsulfhydrat zur alkoholischen Lösung der Nitroazosäure. Aus der entstehenden braunrothen Lösung wird die Säure durch Salzsäure gemeinschaftlich mit Schwefel gefällt und durch Ueberführen in das Baryumsalz gereinigt. Die freie Säure ist ein krystallinischer, sehr schwer in Wasser löslicher Niederschlag (bei 22° lösen 100 Theile Wasser 0.0196 Theile Säure). Ihre Salze krystallisiren leicht. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_8NH_2N_2SO_3K + H_2O$, bildet goldglänzende, leicht lösliche, rhombische Platten; das Baryumsalz, $(C_{12}H_8NH_2N_2SO_3)_2Ba + 6H_2O$, feuerfarbige, sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser lösliche Nadeln (bei 24° lösen 100 Theile Wasser 0.064 Theile Salz); das Calciumsalz, $(C_{12}H_8NH_2N_2SO_3)_2Ca + 4H_2O$, gelbe, sehr schwer (bei 20° 0.258 : 100) in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Blätter; das Strontiumsalz (mit $2H_2O$) lange, biegsame Nadeln; das Bleisalz (wasserfrei) kleine Plättchen (100 Theile Wasser lösen

bei 2⁰⁰ 0.064 Theile). Verfasser hat diese aus Azobenzol erhaltene Amidosäure verglichen mit der durch Diazotiren der Sulfanilsäure und Condensation der Diazosäure mit Anilin entstehenden Amidoazobenzolsulfosäure, deren Natriumsalz das »Echtgelb« ist. Es stellte sich zunächst heraus, dass bei der Condensation der Diazobenzolsulfosäure mit Anilin zwei durch ihre Löslichkeit unterschiedene Säuren entstehen. Aber auch die schwerer lösliche Säure ist nicht identisch mit der oben beschriebenen Amidosäure. Die freie Säure enthält 1½ H₂O, ihr Baryumsalz ist rhombisch (das oben beschriebene monosymmetrisch) und seine Löslichkeit in Wasser 0.052, das Calciumsalz enthält 2 H₂O und seine Löslichkeit ist 0.1672:100. Dagegen liefern beide Säuren bei völligem Abbau Sulfanilsäure und Paraphenyldiamin. Pinner.

Ueber Nitroresorcinsulfosäure von K. Hazura (*Monatsh. für Chem.* 4, 610—615). Beim Erwärmen des bei 115⁰ schmelzenden, nicht flüchtigen Nitroresorcins mit Schwefelsäure auf 80—90⁰ entsteht eine Sulfosäure und als Nebenprodukt eine beim Verdünnen der Reaktionsmasse niederfallende Verbindung, C₁₂H₄(NO₂)₂(OH)₄, Dinitrodioresorcin, welche aus heissem Wasser in hellrothen Warzen krystallisirt, schwer in Wasser und Alkohol, leicht in Ammoniak sich löst, bei 170⁰ sich bräunt und in höherer Temperatur ohne zu schmelzen verkohlt. Die Nitroresorcinsulfosäure, C₆H₂NO₂.SO₃H.(OH)₂ + 1½ H₂O, krystallisirt in gelblich weissen, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslichen Schuppen und schmilzt bei 124—125⁰. Mit Baryumhydrat liefert sie drei Salze, das Monobaryumsalz,

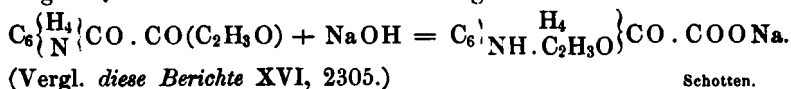


schwefelgelbe, leicht lösliche Nadeln, das Dibaryumsalz, (C₆H₂NO₂.SO₃.OHO)₂Ba₂ + 4 H₂O, in kaltem Wasser schwer lösliche, citronengelbe Schuppen, und das Tribaryumsalz, (C₆H₂NO₂.SO₃.O₂)₂Ba₃ + 10 H₂O, blutrothe, fast unlösliche Nadeln. Beim Bromiren liefert die Säure unter Abspaltung der Sulfogruppen das bei 147⁰ schmelzende Dibromnitroresorcin. Beim Erhitzen der Säure mit Zinn und Salzsäure scheidet sich Amidoresorcinsulfosäure, C₆H₃NH₂.SO₃H.(OH)₂ in röthlichen, prismatischen Krystallen ab, die fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser sind. In Alkalien löst sie sich leicht, färbt sich aber in dieser Lösung schnell blau, dann grün, schliesslich schwarz. Ausserdem entsteht eine schwefelfreie Amidoverbindung. Pinner.

Neue Synthese der Zimmtsäure von Arthur Michael (*Amer. chem. journ.* 5, 205—206). Zimmtsäure bildet sich, wenn man ein Gemisch von Benzaldehyd und Malonsäure mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat auf 140⁰ resp. 130⁰ mehrere Stunden hindurch erhitzt. Verfasser wendet sich gegen Fittig's Annahme (*diese Berichte* XIV,

1826), der zufolge bei der Perkin'schen Reaktion die Condensation zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz erfolgt. Gabriel.

Chemische Constitution des Acetylisatins und der Acetylisatinsäure von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* 28, 79). Die Umwandlung des ersteren in die Säure soll in folgender Weise verlaufen:



Ueber ein Nebenprodukt der Aurinfabrikation von A. Claparède und W. Smith (*Chem. societ.* 1883, I, 358). Die weissen Krystalle, welche bei der Aurindarstellung an die Ränder des Gefässes sublimiren, lassen sich auch durch Erhitzen von Phenol und Oxalsäure ohne Anwendung wasserentziehender Mittel darstellen. Sie sind eine Verbindung von 1 Molekül Oxalsäure und 2 Molekülen Phenol und lassen sich auch als saurer Aether der Orthooxalsäure auffassen. Sie schmelzen bei 124° und destilliren zwischen 150 und 180° unter theilweiser Zersetzung, welche sie auch beim Zusammenbringen mit Wasser, Alkohol und Aether erfahren. Es ist denkbar, dass dieser Aether bei der Aurindarstellung als Zwischenprodukt entsteht. Er würde sich dann mit einem Molekül Phenol unter Austritt von Ameisensäure und Wasser zu Aurin vereinigen. Schotten.

Ueber die beiden isomeren Benzylnaphtaline von Camille Vincent und Léon Roux (*Bull. soc. chim.* 40, 163—166). α -Benzylnaphtalin. Man erhitzt ein Gemisch von Naphtalin (160 g), Benzylchlorid (80 g) und Aluminiumchlorid (6—8 g) auf 80—90°, unterbricht die Reaktion nach 10 Minuten durch Eingiessen in Wasser, destillirt und krystallisirt das erstarrte Destillat aus siedendem Alkohol. Die erhaltenen, verfilzten Krystalle werden nach dem Trocknen zwischen den Fingern zertheilt und auf einem Drathnetz gesiebt, wobei die feinen Lamellen der α -Verbindung hindurchgehen, die β -Verbindung zurückbleibt. — Statt Aluminiumchlorid kann man auch vortheilhaft Zinkchlorid (20 pCt. vom Gewicht des Naphtalins) anwenden, das Reaktionsprodukt nach 1½stündigem Erhitzen auf 150° vom Zinkchlorid abgiessen, direkt fraktioniren und dann wie oben verfahren. — Die α -Verbindung bildet glänzende, farblose Lamellen, welche sich sehr leicht in Benzol, Chloroform, Aether und siedendem Alkohol, dagegen schwer in kaltem Alkohol (1 Theil in 60 Theilen bei 15°) lösen, bei 59° schmelzen, bei 345° sieden und bei 0° die Dichte 1.165 besitzen. — Zur Bereitung von β -Benzylnaphtalin soll man das Gemisch von Naphtalin und Benzylchlorid unter zeitweiligem Zusatz von sehr wenig Aluminiumchlorid 1 Stunde lang auf 160° erhitzen; behufs Reinigung krystallisirt man die mit Wasser behandelte und dann destillirte Masse mehrmals aus Alkohol, wobei klinorhombische Prismen

resultiren, welche sich in 44 Theilen Alkohol bei 15°, und leicht in den übrigen Lösungsmitteln lösen, bei 55—55°5 schmelzen, bei 345° siedend, und bei 0° die Dichte 1.176 besitzen. — Kocht man die Benzyl-naphthaline mit verdünnter Salpetersäure (10 Theile) und Wasser (20 Theile) 24 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man α - resp. β -Naphtylphenylketon vom Schmelzpunkt 75° resp. 81°5; durch Oxydation mit Kaliumbichromat entsteht Benzoesäure, und durch Chromsäure in eisessigsaurer Lösung scheint Benzyl-naphtylamin gänzlich verbrannt zu werden.

Gabriel.

Ueber Dichlorphenanthron und seine Reduktionsprodukte von Br. Lachowicz (*Journ. pr. Chem.* 28, 168—175). Das *diese Berichte* XVI, 330 Phenanthrendichlorketon genannte Dichlorphenanthron wird mit Vortheil dargestellt, indem das Phenanthrenchinon mit Phosphorchlorid in Gegenwart von Benzol am Rückflusskühler digerirt wird. Die sich nach dem Erkalten ausscheidende Krystallmasse wird mit Ligroin und Alkohol abgewaschen und aus Benzol oder Chloroform umkrystallisirt. Durch Salpetersäure von 1.3 specifischem Gewicht wird das Dichlorphenanthron leicht in Nitroprodukte übergeführt. In warmem Eisessig gelöst mit Eisenpulver versetzt, bis die Farbe aus Braun in Grün übergegangen ist, wird es reducirt. Wird die heiss filtrirte Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich das Monochlorphenanthron in weissen Flocken aus. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet dasselbe gelbliche, bei 122° schmelzende Prismen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Von kaustischen Alkalien wird es beim Erwärmen ohne Veränderung gelöst; von alkoholischem Ammoniak auch durch längeres Kochen nicht verändert. Mit Salpetersäure (1.3) erwärmt geht es in Nitrophenanthronchinon über (Schmp. 281°). Bei länger fortgesetzter Reduktion entsteht aus dem Dichlorphenanthron das Phenanthron, $C_{14}H_{10}O$ (Schmp. 148°). Es wird durch Umkrystallisiren aus Propyl- oder Butylbromid gereinigt. Von fixen Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst und durch Säuren unverändert wieder gefällt. Mit Natriumbisulfit verbindet es sich ebenso wenig wie das Monochlorphenanthron. Auch phosphoresciren die alkalischen Lösungen der beiden Reduktionsprodukte nicht mehr. Was die Constitution der genannten Körper betrifft, so enthalten sie alle eine unveränderte Carbonylgruppe.

Schotten.

Ueber ein dem Hydrobenzol analoges Derivat des Isobutyraldehyds von Wilh. Fossek (*Monatsh. für Chem.* 4, 663—678). Durch 12 stündiges Stehenlassen von reinem Isobutyraldehyd mit 2 Theilen einer 13.5 procentigen alkoholischen Kalilauge hat Verfasser neben sauren Produkten eine schon früher von ihm erwähnte Verbindung $C_8H_{18}O_2$, Diisobutylglycol, erhalten; vergl. *diese Berichte* XV,

2363. Man destillirt den Alkohol ab, schüttelt nach Zusatz von Wasser mit Aether aus, trocknet den Rückstand der ätherischen Lösung im Vacuum bei 100° und destillirt im Vacuum (unter 25 mm Druck bei $150\text{--}151^{\circ}$). Das übergehende Oel erstarrt schnell zu einem weissen Krystallkuchen, der leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser sich löst, aus verdünntem Alkohol in grossen, monosymmetrischen Tafeln krystallisirt, bei 51.5° schmilzt, bei $222\text{--}223^{\circ}$ siedet und mit Wasserdampf nur in sehr geringer Menge sich verflüchtigt. Seine Diacetylverbindung, $C_8H_{16}O_2(C_2H_3O)_2$, mittelst Chloracetyl dargestellt, ist ein bei 235° siedendes, schwach ätherartig riechendes Oel. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Glycol neben Oxalsäure Isobuttersäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat fast ausschliesslich Essigsäure. Lässt man das Glycol mit 3 Theilen 50 procentiger Schwefelsäure stehen, oder erhitzt man es damit im Wasserbad, so geht es unter Wasserabspaltung in zwei als aufschwimmendes Oel sich abscheidende Verbindungen, $C_8H_{16}O$, über. Die eine derselben, in geringerer Menge entstehend, riecht betäubend nach Campher und siedet bei $120\text{--}122^{\circ}$, die andere ist geruchlos, dickflüssig und siedet bei $260\text{--}262^{\circ}$. Beide verbinden sich nicht mit Natriumbisulfit und werden von Chromsäuregemisch auch in der Hitze nur schwer angegriffen. Verfasser betrachtet beide Verbindungen als die den Pinakolinen entsprechenden Anhydride des Diisobutylglycols, welchem die Constitution $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ zukommen muss. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° liefert das Glycol ein mit Wasserdämpfen überzudestillirendes Jodid, welches nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte und beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in den ungesättigten Kohlenwasserstoff, C_8H_{16} , zersetzt wird. Letzterer ist eine nach Petroleum riechende, bei $116\text{--}120^{\circ}$ siedende, Brom leicht addirende Flüssigkeit.

Neben dem Glycol entstehen bei der Einwirkung von Kaliumhydrat auf Isobutyraldehyd, Isobuttersäure und eine Säure $C_8H_{16}O_3$. Die vom Glycol befreite alkalische Lösung wurde angesäuert, mit Wasserdampf die Isobuttersäure übergetrieben und der Destillationsrückstand mit Aether ausgezogen. Die Säure krystallisirt in fächerförmigen Krystallen, ist ziemlich schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich, schmilzt bei 92° , liefert ein leicht lösliches, kaum krystallinisches Calciumsalz, $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$, und ein amorphes Silber-salz. Sie entsteht nur in geringer Menge.

Pinner.

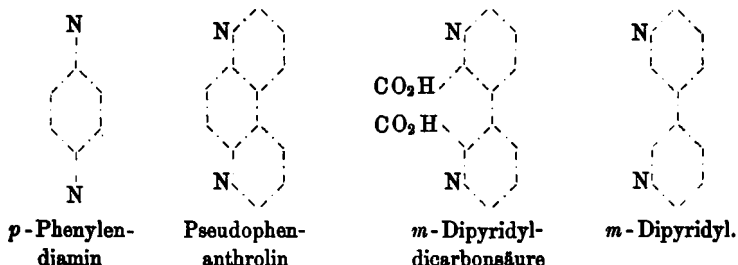
Ueber Derivate des Dipyridyls von Zd. H. Skraup und G. Vortmann (*Monatsh. für Chem.* 4, 569—603). Wie früher aus *m*-Phenylendiamin (vergl. diese Berichte XV, 2378) haben die Verfasser jetzt mittelst ihrer Methode der Chinolinsynthese aus *p*-Phenyl-

diamin eine dem Phenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$, isomere Base dargestellt, welche sie als Pseudophenanthrolin bezeichnen. Zur Synthese haben sie das Zinndoppelsalz des *p*-Phenylendiamins benutzt und es mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure sechs Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch einen Wasserdampfstrom vom unzersetzten Nitrobenzol befreit, mit Kalilauge übersättigt, mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen, der ätherischen Lösung durch Salzsäure die Basen entzogen und die saure Flüssigkeit zum Krystallisiren eingedampft. Die Krystallmasse, welche noch Phenylendiaminsalz enthält, wurde von dem grössten Theil desselben durch Versetzen der concentrirten wässerigen Lösung mit starker Salzsäure, worin das Diaminsalz schwer löslich ist, befreit, dann in verdünnter Lösung mit Kaliumbichromat in der Kälte das Phenanthrolin als Chromat gefällt und dieses durch Ammoniak zersetzt. Neben dem Phenanthrolin entsteht in kleiner Menge Chinolin. Das Pseudophenanthrolin ist in reinem Zustande eine weisse, aus Nadelchen bestehende Krystallmasse, schmilzt bei 173° , destillirt unzersetzt oberhalb 360° , besitzt in der Kälte schwachen, nicht unangenehmen Geruch, bildet mit Wasser ein in dicken Nadeln krystallisirendes, äusserst leicht verwitterndes Hydrat, wahrscheinlich $C_{12}H_8N_2 + 4H_2O$ und ist leicht in Alkohol, schwer in Aether, in kaltem Benzol und kaltem Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform löslich. Das basische Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl + 2H_2O$, bildet in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Blättchen, das neutrale Salz, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HCl$, dicke, durchsichtige, sehr leicht in Wasser lösliche Prismen, das Platindoppelsalz, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist ein in Wasser unlöslicher, krystallinischer Niederschlag. Das Chromat, $(C_{12}H_8N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Dijodmethylat, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2CH_3J + H_2O$, durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Jodmethyl erhalten, bildet rothbraune Tafeln, das Monojodmethylat, $C_{12}H_8N_2 \cdot CH_3J + H_2O$, citronengelbe Nadeln. — Setzt man Bromwasser zu einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats der Base, so entsteht ein gelber, sehr unbeständiger Niederschlag, $C_{12}H_8N_2 \cdot Br_4$, der beim Liegen unter Bromabgabe braunroth wird und sich in das Dibromadditionsprodukt, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2Br$, umwandelt, beim Erwärmen mit wenig Alkohol sich unter Bromabgabe erst löst, bald aber lange, gelbe Nadeln der Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HBr \cdot Br_2$, abscheiden lässt. Beim längeren Kochen mit Alkohol entsteht lediglich bromwasserstoffsäures Salz. — Auch mit Jodjodkalium giebt das Chlorhydrat des Pseudophenanthrolins einen röthlichbraunen Niederschlag, der das Dijodid zu sein scheint, und beim wiederholten Kochen mit Ammoniak und Abkühlenlassen charakteristische Farbenreaktionen liefert.

Bei der Oxydation des Pseudophenanthrolins mit Kaliumpermanganat entsteht ausschliesslich eine Säure, $C_{12}H_8N_2O_4$, Metadipyridyldicarbonssäure genannt, welche aus der vom Braunstein filtrirten Lösung nach Neutralisation mit Kupferacetat gefällt und aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Sie krystallisirt aus Wasser in dicken Prismen, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol, kaum in Aether und Chloroform löslich und schmilzt bei 213° unter Kohlensäureentwicklung. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol dunkelorange gelb gefärbt. Eisenchlorid fällt gelblich weisse Flocken. Das Ammoniumsalz giebt mit den meisten Schwermetallsalzen Niederschläge. Das neutrale Kaliumsalz, $C_{12}H_8N_2O_4K_2 + 5H_2O$, bildet sehr leicht in Wasser lösliche Tafeln, die erst bei 370° wasserfrei werden. Das saure Salz, $C_{12}H_7N_2O_4K + 2H_2O$ bildet dünne, sehr leicht in Wasser lösliche Prismen, die bei 150° wasserfrei werden. Das Kalksalz, $C_{12}H_8N_2O_4Ca + 5H_2O$, bildet schwer lösliche, bei 360° wasserfrei werdende Nadeln. Das Silbersalz, $C_{12}H_8N_2O_4Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht auf Zusatz nicht genügender Mengen Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes als krystallinischer Niederschlag. Ueberschüssiges Silbernitrat giebt als Niederschlag eine Verbindung des Neutralsalzes mit Silbernitrat. Das Kupfersalz, $C_{12}H_8N_2O_4Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$, ist ein blauer, krystallinischer Niederschlag. Das Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2O_4 \cdot HCl + H_2O$, bildet monosymmetrische, wasserhelle, leicht in Wasser lösliche Prismen. Das Platinsalz, $[(C_{12}H_8N_2O_4)HCl]_2PtCl_4 + 8H_2O$, orangegelbe, in kaltem Wasser kaum lösliche Blättchen, die in heissem Wasser unter Zersetzung sich leicht lösen. Bei der trockenen Destillation sowohl der freien Säure wie ihres Kalksalzes entsteht unter Kohlensäureabspaltung Metadipyridyl, $C_{10}H_8N_2$, welches ein gelbliches, beim Stehen bräunlich werdendes, dickes Oel ist, bei $291-292^{\circ}$ (Bar. 736 mm) siedet, in Wasser unter starker Erwärmung in allen Verhältnissen, ebenso in Alkohol, schwer in Aether sich löst, beim Erwärmen eigenthümlich riecht, bei -15° fast glasig erstarrt, aber beim langen Stehen über Pottasche in grossen, an der Luft sofort zerfliessenden Tafeln krystallisirt und die Dichte bei $0^{\circ} = 1.1757$, bei $20^{\circ} = 1.1635$, bei $50^{\circ} = 1.1493$ besitzt. Das Chlorhydrat bildet lange, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Salzsäure lösliche Prismen; das Pikrat, $C_{10}H_8N_2(C_6H_5N_3O_7)_2$, ist ein sehr schwer in Alkohol lösliches, bei 232° schmelzendes Krystallpulver, das Platindoppelsalz, $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, ein feinpulveriger, orangegelber Niederschlag. Bei der Oxydation des Metadipyridyls mit Kaliumpermanganat, die am besten in saurer Lösung geschieht, entsteht Nicotinsäure, $C_6H_5NO_2$. Durch Reduktion mittelst Zinn und concentrirter Salz-

säure wird das Metadipyridyl zu einer dem Nicotin isomeren Base, $C_{10}H_{14}N_2$, reducirt, Nicotidin genannt, welche bei $287-289^\circ$ siedet, sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich ist, stark alkalisch reagirt, intensiv narkotisch riecht, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen scheint und mit Pikrinsäure eine ölige, bald erstarrende und dann bei $202-203^\circ$ schmelzende Fällung liefert. Das Chlorhydrat krystallisirt schwierig. Das Platindoppelsalz, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, ist ein orangerother Niederschlag. Die Base ist stark giftig.

Die Verfasser geben dem Pseudophenanthrolin und seinen Derivaten folgende Constitutionsformeln:



Pinner. -

Untersuchungen über das Cinchonamin von Arnaud (Compt. rend. 97, 174). Vor zwei Jahren hat Verfasser in einer Chinarinde ein neues Chinaalkaloïd, das Cinchonamin, $C_{19}H_{24}N_2O$, aufgefunden (vergl. diese Berichte XIV, 2693). Die Rinde, welche das Cinchonamin liefert, stammt von der *Remijia purdiana*, während die Rinde der *Remijia pedunculata* (Cuprea) kein Cinchonamin, sondern lediglich Chinin enthält. Die Base wird am besten in der Weise gewonnen, dass man die feingepulverte Rinde mit schwefelsaurem Wasser erschöpft, die filtrirte Lösung kochend heiss mit Kalkmilch füllt, den auf Thonplatten getrockneten Niederschlag mit kochendem Aether auszieht und der ätherischen Lösung die Base durch verdünnte Salzsäure entzieht. Die beim Eindampfen der sauren Lösung erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus kochendem angesäuertem Wasser mit Hilfe von Thierkohle gereinigt. — Das Cinchonamin besitzt auch in kleinen Dosen stark giftige Wirkung. Seine Salze krystallisiren im Allgemeinen gut, sind namentlich bei Gegenwart überschüssiger Säure wenig in Wasser löslich, krystallisiren aber leichter aus heissem Alkohol. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl$, krystallisirt aus saurer Lösung wasserfrei in glänzenden prismatischen Blättchen, die sehr wenig in saurem Wasser sich lösen und daher zur Trennung des Cinchonamins von den übrigen in der Rinde enthaltenen Basen sich eignen. Aus reinem Wasser krystallisirt es mit $1H_2O$ in dicken abgeplatteten, viel leichter

löslichen Prismen. Das Bromhydrat krystallisirt wasserfrei in feinen, in der Kälte wenig löslichen, glänzenden Nadeln. Das Jodhydrat, durch Doppelzersetzung mittelst Jodkalium zu erhalten, bildet in der Kälte fast unlösliche, glimmerartige, wasserfreie Blättchen. Das Nitrat, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HNO_3$, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich, krystallisirt daraus in grossen, kurzen, harten Prismen. In saurem Wasser ist es vollkommen unlöslich, weshalb es zur Erkennung von Spuren der Base dient. Bei 15° lösen 100 Theile 94 procentiger Alkohol 0.825 g, 100 Theile reines Wasser 0.2 g des Salzes. Das nur aus Alkohol krystallisirt zu erhaltende Sulfat, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4$, besitzt, in mit 1 Molekül Schwefelsäure versetztem Wasser das Rotationsvermögen $(\alpha)_D = 43.5^\circ$ für $p = 3$, $t = 15^\circ$. Das Formiat krystallisirt schwierig, das Acetat ist leicht löslich in Wasser und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung in zerfliesslichen, nierenförmigen Massen. Das Oxalat ist ein amorphes Harz. Das Tartrat, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_6$, ist ein krystallinischer Niederschlag. 100 Theile Wasser lösen bei 15° 1.15 Theile des Salzes. Das Malat, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$, durch Doppelzersetzung erhalten, bildet glänzende Blättchen, die wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich sind. Das Citrat, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_6H_8O_7$, durch Neutralisation dargestellt, scheidet sich beim Erkalten harzig ab, verwandelt sich aber innerhalb 24 Stunden in aus glänzenden Prismen bestehende Warzen. 100 Theile Wasser lösen bei 16° 1.95 Theile des Salzes.

Pinner.

Ueber die vermeintliche Umwandlung von Brucin in Strychnin von Hanriot (*Compt. rend.* 97, 267). Auch Hrn. Hanriot ist es nicht gelungen, die von Sonnenschein (*diese Berichte* VIII, 212) angegebene Umwandlung von Brucin in Strychnin zu bewerkstelligen. Er glaubt, dass das von Sonnenschein verwendete Brucin strychninhaltig gewesen sei, da man selbst beträchtliche Mengen von Strychnin im Brucin nicht mit den gewöhnlichen Reagentien nachweisen kann.

Pinner.

Ueber das Menthylchlorid von G. Arth (*Compt. rend.* 97, 323). Verfasser hat das von Oppenheim durch Erhitzen von Menthol mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren gewonnenen Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$ einer erneuten Untersuchung unterzogen, weil er dasselbe als gar nicht in normaler Reaktion entstanden betrachtete. Da nämlich Menthol sehr leicht unter Wasserabspaltung in Menthen $C_{10}H_{18}$ übergeht, so konnte bei der wasserentziehenden Kraft der Salzsäure das Menthol zuerst in Menthen verwandelt sein und dieses letztere dann mit Salzsäure zu dem Chlorid, zu Menthenchlorhydrat, sich vereinigt haben. Denn nach den Angaben von Oppenheim ist das Menthylchlorid sehr leicht zu Menthen zersetzbar. Verfasser hat daher

Menthen mit Erfolg mit Salzsäuregas zu einem Chlorhydrat zu vereinigen gesucht, ausserdem nach den Angaben von Oppenheim aus Menthol und Salzsäure das Menthylchlorid dargestellt, in letzterem Falle aber eine sehr unreine Substanz erhalten. Jedoch zeigten beide Verbindungen allen Reagentien gegenüber genau gleiches Verhalten, so dass an ihrer Identität kaum gezweifelt werden kann. Das vom Verfasser aus Menthol dargestellte Menthen erwies sich als rechtsdrehend, während frühere Beobachter es nur inaktiv erhalten konnten.

Pinner.

Verhalten der isomeren Bibromcampher gegen Salpetersäure von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. für Chem.* 4, 554 bis 568). Beim gelinden Erwärmen von α -Bibromcampher (Schmp. 61°) mit 4 Theilen eines Gemisches gleicher Mengen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure destillirt in stürmischer Reaktion unter Entwicklung von Kohlensäure, Bromwasserstoff, Stickoxyden, Brom und Nitrosylbromür ein Oel über. Nach dem Aufhören der heftigen Reaktion wurde noch so lange destillirt, als Oeltropfen übergingen und der Rückstand mit heissem Wasser behandelt. Hierbei blieb ein Theil ungelöst, der aus absolutem Alkohol krystallisirt erhalten werden kann, aber ein Gemenge verschiedener stickstoff- und bromhaltiger Stoffe zu sein scheint, während im Wasser sich Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5 \cdot H_2O$ und Hydroxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ lösen, von denen durch Kochen mit Barytwasser die erstere und durch Bleiessig die zweite abgeschieden wurde. Das überdestillirte Oel bestand aus einem Gemenge von Tetrabromkohlenstoff und Bromdinitromethan $CHBr(NO_2)_2$, die durch Umwandlung des letzteren in das Kaliumsalz durch Fällen mit alkoholischer Kalilauge von einander getrennt wurden. Das Kaliumsalz $CKBr(NO_2)_2$ bildet asymmetrische Krystalle. Versucht man aus diesem Salz das Bromdinitromethan in Freiheit zu setzen, so findet partielle Zersetzung unter Bildung von Tetrabromkohlenstoff und Bromkalium statt. Verfasser führen auf diese Zersetzung auch die Angabe von Losanitsch (*diese Berichte* XV, 471 und XVI, 51), dass durch Säuren aus dem Kaliumsalz des Monobromdinitromethans das Dibromdinitromethan entstehe, zurück.

Bei gleicher Behandlung des β -Bibromcamphers mit Salpetersäure entsteht neben Oxalsäure lediglich der in rhombischen, bei 130° schmelzenden Krystallen sich ausscheidende Bibromnitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$ (vergl. *diese Berichte* XV, 1343). Bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig geht der letztere in Amidocampher über.

Pinner.

Ueber Oxycampher aus β -Bibromcampher von J. Kachler und J. V. Spitzer (*Monatsh. für Chem.* 4, 643—651). Der durch

Einwirkung von Natriumamalgam auf β -Bibromcampher entstehende Oxycampher (vergl. *diese Berichte* XV, 1343) ist ein gelbliches, terpentinartig riechendes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, das bei 265° (corr., Bar. = 753.5 mm) siedet und bei 20° dieselbe Dichte wie Wasser besitzt. In ätherischer Lösung mit Natrium behandelt liefert der Oxycampher das Natriumsalz $C_{10}H_{15}O_2Na$ als weisse, leicht lösliche Krystallmasse, mit Barytwasser gekocht das in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösliche Baryumsalz $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ba + 4H_2O$ in kleinen Nadelsternen. Die Einwirkung von Acetylchlorid, rauchender Bromwasserstoffsäure und Phosphorpentachlorid auf den Oxycampher liefert keine fassbaren Produkte. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 96° entstehen Kohlensäure, Essigsäure und Hydroxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$. Bei mehrtägigem Kochen des Oxycamphers mit dem Oxydationsgemisch entstehen lediglich Kohlensäure und Essigsäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt aus dem Oxycampher Nitrooxycampher $C_{10}H_{15}(NO_2)O_2$ und Oxalsäure, verdünntere Salpetersäure liefert mehr Nitrooxycampher, der beim Verdünnen sich abscheidet, und Hydroxycamphoronsäure, die gelöst bleibt und nach dem Verjagen der Salpetersäure durch Ueberführen in das Baryumsalz und Fällen mit Kupferacetat isolirt wird. Der Nitrooxycampher krystallisirt in farblosen, monosymmetrischen Nadeln, schmilzt bei 170° , ist leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich, löst sich in Alkalien unter Abspaltung von salpetriger Säure und wird in eisessigsaurer Lösung zu Amidooxycampher reducirt, dessen Chlorhydrat $C_{10}H_{15}(NH_2)O_2 \cdot HCl$ in Wasser leicht lösliche und bei 250° unter Zersetzung schmelzende Blätter bildet, und dessen Platindoppelsalz $(C_{10}H_{15}NH_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ ein gelber, krystallinischer Niederschlag ist.

Pinner.

Ueber die trockene Destillation des Colophoniums von A. d. Renard (*Compt. rend.* 97, 111). Verfasser hat durch Eintragen von Colophonium in einen zur Dunkelrothgluth erhitzten Cylinder neben brennbaren, an Wasserstoff reichen Gasen ein theeriges Destillationsprodukt erhalten, aus welchem er Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, kleine Quantitäten von Naphtalin und dann zwei bei 340° bis über 360° siedende, gleich zusammengesetzte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von einander zu trennende Kohlenwasserstoffe isolirt hat. Der eine der beiden letzteren ist gelb, sehr wenig in kaltem Alkohol löslich, besitzt grünliche Fluorescenz, kocht oberhalb 360° und scheint durch wiederholtes Umkrystallisiren in den zweiten Kohlenwasserstoff überzugehen. Dieser ist weiss, besitzt violette Fluorescenz, ist weit leichter in Alkohol löslich, schmilzt bei 87° , kocht bei ca. 340° und scheint dabei zum Theil in die erste Modi-

fikation überzugehen. Mit Chromsäure oxydirt liefern beide ein Chinon, welches beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure giebt, die beim Schmelzen mit Kali in einen dem Alizarin ähnlichen Farbstoff übergeht. Die Kohlenwasserstoffe enthalten ca. 93.2 pCt. Kohlenstoff und 7 pCt. Wasserstoff.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber die Produkte der Bacteriengährung der Albuminoide von Arm. Gautier und A. Étard (*Compt. rend.* 97, 263). In dieser dritten Mittheilung (vergl. *diese Berichte* XV, 1585 und 1767) beschreiben die Verfasser eine Anzahl der bei der Fäulniss von Fleisch verschiedener Thiere entstehenden Stoffe. Sie haben die Fäulnissprodukte bei niedriger Temperatur im Vacuum destillirt. Das Destillat (A) enthält Ammoniumcarbonat, Phenol, Skatol, Trimethylamin und flüchtige, fette Säuren. Der Rückstand wurde mit Aether und dann mit Alkohol erschöpft. Die ätherischen Auszüge (B) enthalten die Ptomäine und eine reichliche Quantität von fetten Säuren, und ausserdem scheiden sich darin weisse, glänzende, leichte Blättchen aus. Die alkoholischen Auszüge (C) enthalten den Rest der fetten Säure und saure und neutrale stickstoffhaltige Körper. Der unlösliche Rückstand wurde bei Luftabschluss mit schwacher Salzsäure gekocht und gab nach der Verdampfung von Alkohol wieder verschiedene Verbindungen (D) ab.

Die ätherische Lösung (B) lässt nach dem Destilliren eine fette Säure in reichlicher Menge auskrystallisiren; die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Rest der Säure ab, während die gelöst bleibenden Basen durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und dann in die Chloroplatinate übergeführt werden. Es scheidet sich sofort ab das Platinsalz des Hydrocollidins, $C_8H_{13}N$, während ein schon bei 100° sich zersetzendes Platinsalz gelöst bleibt. Die weissen, glänzenden Blättchen, welche aus der ätherischen Flüssigkeit sich ausscheiden, sind das Kalksalz einer Amidostearinsäure, $[C_{18}H_{35}(NH_2)O_2]_2Ca$. Die freie Amidostearinsäure ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol löslich, bildet warzenförmige, bei 63° schmelzende Nadeln und geht bei 140° in das Anhydrid, $C_{18}H_{35}NO$, über. Aus Fischfleisch erhält man in der ätherischen Flüssigkeit (B) eine darin suspendirte, aus heissem Alkohol krystallisirende Substanz, $C_8H_{20}N_2O_3$, welche beim Schmelzen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung in Caprylsäure, Capronsäure und Essigsäure zerlegt wird.

Die alkoholische Lösung (C) scheidet nach dem Verdampfen auf Zusatz von Mineralsäuren die Fettsäuren ab. Die saure, wässrige Lösung, stark concentrirt und wieder in Alkohol aufgenommen, lässt Leucine und Leuceine hauptsächlich mit 5 und 6 pCt. Kohlenstoff auskrystallisiren. Aus Fischfleisch erhält man als Hauptprodukt eine in Wasser ziemlich lösliche, süsslich schmeckende, in weissen, rhomboëdischen Blättchen krystallisirende Substanz, $C_{11}H_{26}N_2O_6$, welche Verfasser als $C_{11}H_{22}N_2O_4 + 2H_2O$ auffassen. Mit Kali geschmolzen giebt dieselbe unter Ammoniakentwicklung Kohlensäure, Buttersäure und Valeriansäure, und mit Sand auf 280° erhitzt bei $92-93^\circ$ siedendes Amylamin.

Pinner.

Ueber die sauren Produkte der Bacteriengährung der Albuminoïde von Arm. Gautier und A. Étard (*Compt. rend.* 97, 325). In dieser zweiten Abhandlung beschreiben die Verfasser die Säuren, welche sie bei der Fäulniss verschiedener Fleischarten isolirt haben. Zunächst scheidet sich aus der im vorhergehenden Referat erwähnten ätherischen Lösung (B) beim Verdampfen in grosser Menge eine krystallisirende Säure aus, welche durch Destillation im Vacuum gereinigt (sie siedet unter 70 mm Druck bei $262-265^\circ$) sich als Palmitinsäure erwies. Sie schmolz bei 73.5° und erstarrte bei 73° . Stearinsäure und Oelsäure konnten nicht aufgefunden werden. Die Mutterlauge, welche nach Abscheidung der Palmitinsäure erhalten werden, wurden mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Im Destillat wurden grosse Mengen von Buttersäure, beträchtliche Mengen Valeriansäure, Spuren von Ameisensäure und etwas Acrylsäure aufgefunden. Der Rückstand von der Destillation wurde mit Kalk versetzt, der erhaltene Niederschlag in verdünnter Essigsäure gelöst, wobei nur eine geringe Menge oxalsaurer Kalk ungelöst blieb, die Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt und so Bernsteinsäure isolirt. Die löslichen Kalksalze wurden eingeengt, die erhaltene Krystallmasse in kaltem Wasser aufgenommen, wobei ein schwer lösliches Salz zurückblieb, das in heissem Wasser gelöst und mit Kupferacetat gefällt wurde. Das erhaltene Kupfersalz besass die Zusammensetzung $C_9H_{13}NO_4Cu$, die daraus durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure $C_9H_{15}NO_4$. Mit Kali geschmolzen zerfällt letztere in Kohlensäure und eine Base, $C_7H_{15}N$. Die leicht löslichen Kalksalze wurden mit Silbernitrat versetzt und dadurch ein leicht zersetzliches Silbersalz gefällt, crotonsaures Silber. Die Mutterlauge endlich wurde gekocht, mit Schwefelwasserstoff entsilbert und eingedampft. Dadurch wurde glycolsaurer Kalk krystallisirt erhalten. Neben der Glycolsäure wurde in einem besonderen Versuch gewöhnliche Milchsäure, aber keine Fleischmilchsäure unter den Fäulnissprodukten gefunden.

Pinner.

Ueber das Vorkommen und Verhalten einiger Fermente von A. Baginsky (*Arch. f. Physiol.* 1883, 276—277). Baginsky bestätigte das Vorkommen von Labferment in verschiedenen Pflanzen (vergl. Wurtz, *Dictionnaire de chimie*, Art. Lait); z. B. in *Carica papaya* (Wittmack, *Hannov. land- und forstwirthsch. Vereinsbl.* 1878, No. 33; Wurtz und Bouchut, *diese Berichte* XII, 2265) und fand dasselbe auch in den Feigen. Labferment lässt sich auch aus der Schleimhaut des Dünndarms extrahiren; von Trypsin wird es bald vernichtet. Pepsin aus Magen- oder Dünndarmschleimhaut wird durch Fäulnisbakterien in seiner Wirksamkeit geschädigt.

Herter.

Das Piperidin als Anaestheticum und die Beziehung desselben zu seinem Homologen Coniin von Wilhelm Fliess (*Arch. f. Physiol.* 1883, 190—208), vgl. H. Kronecker, l. c. 1882, 111 und *diese Berichte* XIV, 712.)

Ueber die Bildung von Fett und Fettsäuren im Thierkörper von Immanuel Munk (*Arch. f. Physiol.* 1883, 273—275). Ein Hund von 15.81 kg Gewicht, welcher durch Hunger unter Verlust von 32 pCt. seines Anfangsgewichtes fettarm gemacht war, erhielt während 14 Tagen 2850 g Fettsäuren aus Hammeltalg neben 3200 g mageren Fleisches. Das reichlich angesetzte Fettgewebe desselben lieferte fast 1100 g eines festen Fettes, welches bei 40° zu schmelzen begann, bei 45° ganz flüssig war und bei 38° erstarrte (normales Hundefett ist bei 20° schon dickflüssig); es war also aus den eingeführten Fettsäuren ein dem Hammelfett ähnliches Fett gebildet worden; vgl. Hofmann, *Zeitschr. f. Biol.* 8, 153; Munk, *diese Berichte* XIV, 117; Lebedeff, *diese Berichte* XV, 535, 1205.

Herter.

Ueber die Verdauung nach der Ausschaltung des Magens von M. Ogata (*Arch. f. Physiol.* 1883, 89—116). Ogata experimentirte theils an Hunden mit fast vollständig extirpirtem Magen, welche nach Czerny und Kaiser (*Beiträge zur operativen Chirurgie*, Stuttgart 1878, 141) lange Zeit am Leben erhalten werden können, theils an solchen, welchen durch eine Magenfistel die Speisen direkt in den Dünndarm eingeführt wurden. Die Thiere nutzten Eier, rohes Fleisch und gekochte Lederhaut bis zur Bildung von normalem Koth aus. Die Verdauung und die Zersetzung des verdauten Eiweiss (gemessen durch Stickstoffbestimmungen im Urin in Zeiträumen von je zwei Stunden) war nach Ausschaltung des Magens beschleunigt. Gewisse Nahrungsmittel aber, z. B. gekochtes Fleisch, rohe Lederhaut (Bindegewebe) werden ohne Mitwirkung des Magens ungenügend oder gar nicht verdaut.

Herter.

Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure, Nachtrag von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* 28, 61). Die von Kolbe (*diese Be-*

richte XV, 2746) erörterte antiseptische Eigenschaft der Kohlensäure wird schon 1791 von Hermbstädt in seinem »Systematischen Grundriss der allgemeinen Experimentalchemie«, pag. 162, erwähnt.

Schotten.

Ueber die Ptomaine oder animalischen Fäulnissalkaloide von A. Casali (*Annali di Chimica* 1883, S. 89—95; 147—159).

Döbner.

Analytische Chemie.

Anwendung des Kupferzinkpaares zur Bestimmung der Nitrate im Wasser von Robert Brewer Lee (*The Analyst* VIII, 137). Die Methode von W. Williams (*diese Berichte* XIV, 1014) giebt brauchbare Resultate, wenn die Salpetersäure nur in geringer Menge (10—12 grains in einer Gallone) vorhanden, und die Flüssigkeit mit Oxalsäure leicht angesäuert ist. Die Reduktion ist bei Anwendung von 300—400 ccm Wasser in der Kälte binnen 24 Stunden, bei 60° in 1½—2 Stunden beendet.

Schertel.

Schwefelbestimmung in organischen Substanzen von E. H. Keiser (*Amer. chem. Journ.* 5, 207—208). 10 g Kaliumhydrat werden im Silbertiegel geschmolzen und erkalten gelassen, dann fügt man die Substanz (0.1—0.3 g) hinzu, erhitzt, bis völlige Vermischung eingetreten und darnach auf Zusatz von 1 g Kaliumnitrat die Schmelze vollkommen durchsichtig geworden ist. Den Tiegelinhalt löst man in Wasser, neutralisirt mit Salzsäure und verdünnt mit ⅓—1 L. Wasser. Dadurch scheidet sich Silberchlorid (vom Tiegel herrührend) ab. Erst im Filtrat fällt man die Schwefelsäure.

Gabriel.

Reaktion auf salpetrige Dämpfe, Spuren Salpetersäure, auf Spuren Chlor u. s. w. Dütenprobe von H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 1883, 389). Etwa 2—4 ccm der zu prüfenden Lösung werden in einen Reagenscylinder gebracht, wenn die Stickstoffsäuren gebunden sind, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und in die Oeffnung des Cylinders eine kleine Düte aus Filtrirpapier eingelegt, deren Spitze mit Jodkaliumlösung oder Zinkjodidstärkelösung befeuchtet worden ist. Beim Erwärmen der Flüssigkeit tritt Bräunung oder Bläuung der Düte auf.

Schertel.

Prüfung des Aetzkalis auf Salpetergehalt auf dem Wege der Dütenprobe. Prüfung auf Ammoniak nach H. Hager (*Pharm. Centralhalle* 1883, 414). Ein erbsengrosses Stück Ferrosulfat wird in Reagenscylinder mit concentrirter Schwefelsäure und deren doppeltem

Volumen Wasser übergossen, zu der heissen Mischung etwa 1 g des festen Kali eingeworfen und die Düte eingesetzt. — Bei der Prüfung auf Ammoniak wird die Düte mit Mercuronitrat befeuchtet.

Schertel.

Notiz über die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphate nach Gladding von Millot (*Bull. soc. chim.* 40, 101—104). Nach Gladding soll man zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure 100 ccm schwach ammoniakalisches Ammoniumnitrat (Dichte 1.07) auf 1 g Substanz 1 Stunde bei 70—40° wirken lassen; in Frankreich lässt man dagegen 40—50 ccm concentrirtes und stark ammoniakalisches Citrat auf 1 g Substanz 12—15 Stunden reagiren. Verfasser constatirt, dass sich auch nach letzterem Verfahren Bicalciumphosphat, die sauren Eisen- und Aluminiumphosphate $M_2O_3 \cdot 2P_2O_5$ und $2M_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ und die normalen Phosphate $M_2O_3 \cdot P_2O_5$, aber nur äusserst schwer die basischen Phosphate $3M_2O_3 \cdot 2P_2O_5$ und $2M_2O_3 \cdot P_2O_5$ lösen. Aus den angestellten Vergleichen wird geschlossen, dass man mit demselben Lösungsmittel bei 15—20° ebenso wie bei gesteigerter Temperatur gleichviel Phosphate löst. Gabriel.

Pemberton's Methode zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure von G. C. Caldwell (*Chem. News* 48, 61). Verfasser hat die von H. Pemberton (*diese Berichte* XV, 2635) angegebene Methode der Titirung der Phosphorsäure mit molybdän-saurem Ammon geprüft und erklärt sich durch die Resultate befriedigt.

Schertel.

Pearce's Arsenikbestimmung von O. J. Frost (*Berg- und Hüttenm. Zeitg.* 1883, 392). Die ursprüngliche Arsenbestimmung von F. Reich (siehe Leroy Mc. Cay, *diese Berichte* XVI, 2317) wird dahin abgeändert, dass der Niederschlag von arsensaurem Silber in verdünnter Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung das Silber nach Volhard titirt wird. Aus dem Silbergehalte wird die Arsenmenge berechnet. (In der vorliegenden Mittheilung, welche dem Engineering and Mining Journal entnommen ist, wird nicht nur die unwesentliche Modifikation, sondern fälschlicher Weise auch das originale Verfahren von F. Reich Hr. Pearce zugeschrieben. Der Referent.)

Schertel.

Volumetrische Bestimmung des Arsens von H. Low (*Chem. News* 48, 85). Diese Abhandlung betrifft ebenfalls das Verfahren von Pearce und polemisiert gegen Leroy Mc. Cay (*diese Berichte* XVI, 2317).

Schertel.

Bestimmung von Zink von A. Lohr (*Chem. Centralbl.* 1883, 459). Das Schwefelzink fällt als gut filtrirbarer fast pulveriger Niederschlag, wenn ein mässiger Strom von Schwefelwasserstoff in die heisse

neutrale oder nur schwach salzsaure Zinklösung eingeleitet wird. Nach einstündigem Einleiten wird etwas Natriumacetat zugegeben und nochmals Schwefelwasserstoff durchströmen gelassen. Der Niederschlag wird mit einer schwachen Schwefelwasserstoff haltenden Chlor-natriumlösung gewaschen, und dann in das basische Zinkcarbonat übergeführt. Das Verfahren soll sich auch zur Trennung kleiner Mengen Kobalt, Nickel und Mangan von grösseren Mengen Zink eignen.

Schertel.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Kupfers durch Cyankalium (Methode von Parkes) von J. J. und C. Beringer (*Chem. News* 48, 111).

Die Trennung des Galliums geschieht nach Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 97, 66, 142, 295, 521) vermittelt Salzsäure, welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, wodurch Tellursulfid gefällt wird. Von Kieselsäure wird Gallium durch Eindampfen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung zur Trockene etc. getrennt. Vom Molybdän scheidet man es entweder dadurch, dass man zuerst durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff das Molybdän fällt, oder dadurch, dass man durch Zusatz von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat Galliumalaun erzeugt und diesen aus der concentrirten und mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Alkohol ausfällt. — Vom Vanadin trennt man es am besten dadurch, dass man zu der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung arsenige Säure und Ammoniumacetat hinzufügt und mit Schwefelwasserstoff das Arsen mit dem Gallium fällt. Das Vanadin bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird in Königswasser gelöst, die Arsensäure durch schweflige Säure reducirt und aus der mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff das Arsen entfernt. — Vom Wolfram trennt man es, indem man die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung heiss abdampft und so die gelbe unlösliche Modifikation der Wolframsäure erzeugt. — Von der Phosphorsäure trennt man das Gallium am besten durch Fällen desselben mit gelbem Blutlaugensalz in stark salzsaurer Lösung.

Pinner.

Zwei neue maassanalytische Manganbestimmungsmethoden von W. Hampe (*Chemiker - Zeitung* 1883, Seite 1103 — 1110).
I. Kaliumchlorat-Methode. Bei diesem Verfahren wird das Mangan aus salpetersaurer Lösung durch Kaliumbromat oder -chlorat gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit einer gemessenen überschüssigen Menge einer sauren Ferroammoniumsulfatlösung von bekanntem Gehalte gelöst und mit Chamäleon zurücktitrirt. — Um das Mangan vollständig als Superoxyd niederzuschlagen, darf die Lösung

nur Nitrates enthalten und muss, besonders bei Anwendung von Kaliumchlorat sehr concentrirt sein. Der Gehalt der Lösung an freier Salpetersäure betrage nur einige Kubikcentimeter; neutrale oder verdünnte saure Lösungen geben mit Chlorat keinen Niederschlag von Superoxyd. Die Menge des Kaliumchlorates oder -bromates soll zweckmässig das 10—20fache Gewicht des vorhandenen Mangans ausmachen. Man giebt die festen Salze in 2 bis 3 Portionen und Zwischenräumen von etwa 10 Minuten zu; nach Eintragen der letzten Portion erhält man die Flüssigkeit mindestens $1\frac{1}{2}$ Stunde lang auf einer der Siedehitze nahen Temperatur. Hierauf verdünnt man reichlich mit heissem Wasser — die Operationen werden am besten in einem langhalsigen Kolben von etwa 300 ccm Inhalt ausgeführt — filtrirt durch ein Asbestfilter, bringt den ausgewaschenen Niederschlag sammt dem Asbeste in das Kölbchen zurück, wirft etwas Natriumbicarbonat hinein, giebt verdünnte Schwefelsäure und aus einer Bürette eine zur Umsetzung mit dem Superoxyde mehr als hinreichende Menge der Ferroammoniumsulfatlösung hinzu, verschliesst das Kölbchen mit einem Kautschukventile und erwärmt auf dem Sandbade. Sobald der braunschwarze Niederschlag verschwunden ist, kühlt man das Kölbchen ab und titrirt mit Chamäleon zurück. Zur Untersuchung von Eisen oder Ferromanganen wird 1 g der Probe in 20 ccm Salpetersäure im Kölbchen gelöst. Die Resultate sind laut mitgetheilte Beleganalysen sehr befriedigend. —

II. Manganphosphat-Methode. Zur Ueberführung des Mangans in Oxydphosphat werden 0.25—1 g der Eisenmanganlegirung in bedeckter Porcellanschale in 20 ccm Salpetersäure gelöst, dann etwa 2 g festes Ammoniumnitrat zugefügt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und hierauf durch langsam gesteigerte Temperatur die Nitrates zersetzt. (Verfasser benutzt hierbei ein trockenes Wasserbad, welches nun als Luftbad wirkt.) Nachdem noch kurze Zeit über freier Flamme mässig, nicht bis zum Glühen erhitzt worden war, werden zu dem Gemenge der Oxyde 15—40 ccm reine Phosphorsäure vom specifischen Gewichte 1.70 gegeben, die Oxyde mit dem Glasstabe zertheilt und die bedeckte Schale auf dem Luftbade bis etwa 140° erhitzt, wodurch in 6—10 Stunden die Lösung zu prachtvoll violettem Manganphosphat und farblosem Ferrisulfat erfolgt. Steigt die Temperatur erheblich über 140° , so bildet sich in Wasser und Säuren unlösliches metaphosphorsaures Manganoxyd. Sind in der tiefvioletten Masse keine ungelösten schwarzen Körnchen mehr vorhanden, so wird in 300—400 ccm Wasser gelöst und in der Schale mit Ferroammoniumsulfatlösung, die im Liter 10 ccm concentrirte Schwefelsäure enthält bis zum Verschwinden der Purpurfarbe titrirt. — Ein anderes Verfahren, das Mangan in phosphorsaures Manganoxyd umzuwandeln, besteht darin, dass zu der concentrirten mangan-

haltigen Lösung in einer Porcellanschale 10—40 ccm Phosphorsäure gegeben werden und dann zuerst auf dem Wasserbade, sodann auf dem Luftbade bis zum Eintreten der Syrupconsistenz und zum Austreiben der Salzsäure oder Schwefelsäure eingedampft wird. Man rührt nun etwa 1 g zerriebenen Salpeter und, nachdem $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 140° erhitzt worden war, ein gleiches Gewicht in die zähe Masse und erhitzt nun mehrere Stunden lang bis keine salpetrige Säure mehr entweicht und der Geruch nach Salpetersäure unmerklich geworden ist. — Auch das Manganphosphatverfahren giebt sehr genaue Resultate.

Schertel.

Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak als Reagens auf Salpetersäure von Peter T. Austen und J. Chester Chamberlain (*Americ. Chem. Journ.* V, 209).

Schertel.

Analyse des zinnsauren Natriums von Peter T. Austen (*Americ. Chem. Journ.* V, 210). Wird Natriumstannat mit starker Salpetersäure angesäuert, so erhält man eine klare Lösung; aus welcher durch Kochen alles Zinn als flockiger Niederschlag von Metazinnsäure ausgeschieden wird, der weniger gelatinös ist, als ein durch Schwefelsäure ausgefällter.

Schertel.

Ueber neue charakteristische Reaktionen der Goldsalze von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 97, 105). Setzt man zu einer sehr verdünnten Lösung von Goldchlorid einige Tropfen Arsensäure, einige Tropfen Eisenchlorid, eine geringe Menge Salzsäure und fügt zu der Mischung eine kleine Quantität Zinkpulver oder einen Zinksplitter, so wird die Flüssigkeit rosa- bis purpurfarben. Die Färbung ist noch wahrzunehmen, wenn in je 100 g der Flüssigkeit $\frac{1}{10}$ mg Gold sich befindet. Ersetzt man die Arsensäure durch Phosphorsäure, so erhält man eine Violet- oder Blaufärbung. Statt des metallischen Zinks kann man besser und bequemer als reducirende Substanz eine Eisenchlorürlösung nehmen, die man durch Erwärmen von Eisen mit einer Mischung verdünnter Salzsäure und Arsensäure sich bereitet und die man allmählich, tropfenweise zur Goldlösung (nach Zusatz von Eisenchlorid und Arsensäure) hinzufügt. Die Flüssigkeit bleibt übrigens vollkommen klar. Sie muss schwach sauer sein; ist sie nicht genügend sauer, so scheidet sich allmählich ein flockiger, purpurfarbener Niederschlag ab. Derselbe Niederschlag entsteht auch auf Zusatz verschiedener Salze, namentlich von Ammoniumsalzen. Ist die Flüssigkeit zu sauer, so gelingt die Reaktion ebenfalls nicht, man erhält nur eine Blaufärbung. — Um den hierbei sich vollziehenden chemischen Process aufzuklären hat Verfasser die Menge Reduktionsflüssigkeit (FeCl_2), welche bis zur Hervorbringung des Maximums der Färbung gebraucht wird, bestimmt und gefunden, dass von je einem Au_2O_3 nahezu 20 zur Oxydation des FeCl_2 verbraucht werden; er hat ferner

durch Ammoniumnitrat den Purpurniederschlag erzeugt und darin (ohne den Niederschlag selbst zu wägen) die Menge Gold, Eisen und Arsen bestimmt und schreibt auf Grund seiner (einzigen?) Analyse der Verbindung die Zusammensetzung $Au_2O \cdot 19Fe_2O_3 \cdot 15As_2O_5$ zu. Er glaubt, dass auch das Cassius' Purpur eine ähnliche Zusammensetzung habe, d. h. eine Goldoxydulverbindung sei.

In einer zweiten Notiz (*Compt. rend.* 97, 169) theilt Verfasser mit, dass die oben erwähnte Rosafärbung auch eintritt, wenn man zu einer verdünnten Goldchloridlösung mit Phosphorwasserstoff gesättigtes Wasser hinzufügt, dass also auch einfache Goldoxydulsalze, wie die Phosphate und Arseniate, diese Färbung besitzen. Ferner giebt Verfasser an, dass man nach obigem Verfahren (mit Fe_2Cl_6 u. s. w.) den Goldgehalt solcher Lösungen, welche in 100 ccm weniger als 1 mg Gold enthalten, auf colorimetrischem Wege bestimmen kann.

Pinner.

Ueber das Wasser des sibirischen Meeres von O. Pettersson. In »*Vega expedition II*« giebt der Verfasser eine Zusammenstellung der zahlreichen Temperatur- und Salzgehaltbestimmungen des Wassers der nördlichen Meere, welche während Nordenskjöld's Expedition 1878–79 gemacht wurden. Auch vollständige Analysen von Wasser aus verschiedenen Theilen des Meeres und aus verschiedenen Tiefen, sowie von Salzwasser, welches auf dem Eise bei -32° gesammelt wurde, werden mitgetheilt. Ein solches Salzwasser, welches frei von Schneekristallen war, enthielt in Procenten: 0.2787 K_2O , 8.2247 Na_2O , 1.9168 MgO , 0.4644 CaO , 0.1508 SO_3 und 13.198 $Cl + Br$. Es muss auf die inhaltsreiche Abhandlung, welche den Titel »Contributions to the Hydrography of the Siberian Sea« führt, hingewiesen werden.

Hjelt.

Ueber die Zusammensetzung des Asphalts oder Bitumens von Judäa von B. Delachanal (*Compt. rend.* 97, 491). Verfasser hat den zur Vernichtung der Phylloxera vorgeschlagenen als insekten-tödtend bekannten Asphalt vom Todten Meer untersucht und darin 3.02 pCt. Schwefel und nur 0.27 pCt. Asche gefunden. Der Schwefelgehalt unterscheidet diesen Asphalt von allen anderen bekannten Asphaltarten. Bei der trockenen Destillation liefert er neben anderen Produkten in reichlicher Menge Paraffine.

Jawein.

Untersuchung des Meteorites, welcher am 16. Februar 1883 bei Alfanello, im Distrikte Verolanova, in der Provinz Brescia in Italien, gefallen ist von Walther Flight (*Royal Soc.* XXXV, 258). Der Meteorit bestand aus 6.919 pCt. Troilit, 2.108 pCt. Nickelseisen (mit 71.205 pCt. Ni, 28.795 pCt. Fe), 50.857 pCt. eines durch Salzsäure zersetzbaren olivinartigen und 40.116 pCt. eines durch Salzsäure nicht zersetzbaren, dem Bronzit ähnlichen Minerals. Das olivin-

artige Mineral ist sehr eisenreich, 51.43 pCt. FeO, und entspricht sehr nahe dem im Meteorite von Ensisheim vorkommenden; der durch Salzsäure nicht angegriffene Theil enthält 8.281 pCt. Chromoxyd, welches vermuthlich in Verbindung mit Eisenoxydul, Thonerde und Magnesia als Chromeisenstein vorhanden ist.

Schertel.

Ueber den Nachweis sehr geringer Mengen von Cyansilber von C. L. Bloxam (*Chem. News* 48, 49). Wird das gefällte amorphe Cyansilber auf dem Objectivglase mit einem Tropfen Ammoniak versetzt und gelinde erwärmt, so bildet es mikroskopische Krystallnadeln; Chlorsilber erscheint nach gleicher Behandlung in sehr kleinen Oktaedern. Wird Cyansilber in verdünnter heisser Salpetersäure gelöst, so scheidet es sich nach dem Erkalten manchmal gelatinös, manchmal in sternförmig gruppirten Nadeln aus. Ist das Cyansilber durch Kochen mit Salpetersäure und Filtriren der heissen Lösung vom Chlorsilber getrennt, so kann in der beim Erkalten abgeschiedenen Masse durch Erwärmen mit gelbem Schwefelammonium das Cyan in Schwefelcyan übergeführt und nachgewiesen werden.

Schertel.

Ueber eine angebliche Alkoholreaktion von Gladstone und Tribe (*Chem. Soc.* 1883, I, 344). Die von Davy als Alkoholprobe angegebene Blaufärbung einer Lösung von Molybdänsäure in Schwefelsäure geben alle reducirenden Substanzen, die Alkalisulfide, Eisensulfat, Ameisensäure, Zucker u. a.

Schotten.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

La Société anonyme Lorraine industrielle in Nancy. Darstellung von Aetzkali, Aetznatron, kohlen saurem Kali und kohlen saurem Natron aus den entsprechenden Chlorkalium. (D. P. 23791 vom 25. August 1882.) Es wird die von Scheele herrührende Reaction zwischen Bleioxyd und Chloralkali ausgeführt. Die Reaktionsmasse wird mit Alkohol behandelt, das Filtrat zur Wiedergewinnung des Alkohols abdestillirt, der Destillationsrückstand zum Abtreiben der letzten Spuren Alkohol mit wenig Wasser versetzt und vollständig zum Trocknen gedampft. — Oder man behandelt den erhaltenen alkoholischen Auszug mit einem Kohlensäurestrom, wodurch das Kali als neutrales Kaliumcarbonat gefällt wird. Man filtrirt und schickt den Alkohol, wie er abläuft, ohne Rektification