

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die innere Reibung einiger Lösungen und die Reibungsconstante des Wassers bei verschiedenen Temperaturen von K. F. Slotte (*Pogg. Ann.* N. F. XX, 257). Von chemischem Interesse ist der Schluss des Verfassers, dass die Lösungen einbasischer Säuren und ihrer Salze geringere Zähigkeit zeigen als die Lösungen mehrbasischer Säuren und ihrer (normalen) Salze bei gleicher Molekülzahl. Die Zähigkeit scheint mit der Basicität der Säuren zuzunehmen. Verglichen wurde nach eigenen und fremden Beobachtungen die Zähigkeit der Lösungen von Nitraten, Chloriden, Chromaten, Sulfaten, Carbonaten und Orthophosphaten bei verschiedenen Concentrationen.

Horstmann.

Ueber die Volumänderungen von Metallen und Legirungen beim Schmelzen von E. Wiedemann (*Pogg. Ann.* N. F. XX, 228). Verfasser hat die Volumänderung des Zinns beim Schmelzen direkt im Dilatometer untersucht. Das Metall, als Drehspähne oder als solide Stange, befand sich bei den Versuchen unter Oel. Es zeigte sich eine Ausdehnung von 1.9 pCt. Die entgegengesetzte Beobachtung von Nies und Winkelmann sucht Verfasser durch Convectionsströme zu erklären. Weitere Beobachtungen des Verfassers über die Ausdehnung und Abkühlungsgeschwindigkeit beim Schmelzen von Schnellloth und von verschiedenen Blei-Wismuth-Legirungen haben gleichfalls bemerkenswerte Resultate ergeben.

Horstmann.

Ueber die chemische Wechselwirkung der Elemente-Atome von F. Flawitzky (*Prot. i. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 431). Nach der Vorstellung des Verfassers sollen sich die Atome eines Elementes, dessen Moleküle sich im Dissociationszustande befinden, in ein und derselben Richtung und zwar in Kreisen bewegen, die unter sich und mit einer im Raume absolut bestimmt gedachten Fläche parallel sind. Die Kreisflächen der einzelnen Elemente sollen gegen einander geneigt sein und bestimmte Winkel bilden, die für je

zwei Elemente immer constant bleiben. Die Bewegungen der Atome analoger Elemente sollen in ein und derselben Richtung, diejenigen aber, die Elementen von entgegengesetzten chemischen Eigenschaften zukommen, in entgegengesetzter Richtung vor sich gehen. Entgegengesetzte Bewegung besitzen z. B. die Atome der Alkalien und die der Halogene. Ausser der Grösse der Bewegung (das Produkt der Masse mit der Geschwindigkeit) sollen also auf die chemischen Wechselbeziehungen der Elemente zu einander noch zwei Faktoren ihren Einfluss ausüben, nämlich die Richtung der Bewegung und die Winkel zwischen den entsprechenden Bewegungsflächen. Nimmt man nun als einzige Ursache der chemischen Wechselwirkung die gegenseitige Aufhebung entgegengesetzter Geschwindigkeiten an, so kann man sich leicht von dem verschiedenartigen gegenseitigen Verhalten der Elemente zu einander eine Vorstellung bilden. Eine vollkommene Aufhebung entgegengesetzter Geschwindigkeiten ist in der That nur dann möglich, wenn die Flächen, in denen die Bewegungen verlaufen, parallel sind. Bilden diese Flächen aber einen Winkel, so ist zur Aufhebung der Geschwindigkeit eines Atomes die Summe der Geschwindigkeiten mehrerer anderer Atome erforderlich.

Jawein.

Ueber die Wechselbeziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen von J. Kanonnikow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 434). Dass das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen gleich ist der Summe aus dem Lichtbrechungsvermögen der einzelnen dieselben zusammensetzenden Elemente und dass bei der Entstehung von ungesättigten Verbindungen die Molekularrefraktion um 2 Einheiten erhöht wird — diese beiden Gesetze, von denen bekanntlich ersteres zuerst von Landolt formulirt und letzteres von Brühl aufgefunden wurde, sind als das Resultat zahlreicher in dieser Richtung, aber nur an flüssigen organischen Verbindungen, ausgeführten Beobachtungen erhalten worden. Ueber das Lichtbrechungsvermögen fester organischer Verbindungen dagegen besitzen wir nur einige Angaben Gladstone's. Dieser Mangel ist nun durch die vorliegenden Untersuchungen Kanonnikow's beseitigt worden, aus denen zunächst hervorgeht, dass die von Gladstone ausgesprochene Voraussetzung von der Möglichkeit der Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens fester Körper aus Beobachtungen, die an Lösungen der letzteren gemacht werden, ihre vollkommene Bestätigung findet und dass auch für das Brechungsvermögen fester Körper die von Landolt und Brühl für flüssige Verbindungen aufgefundenen Regelmässigkeiten ganz dieselbe Gültigkeit finden. Die Berechnung des specifischen Brechungsvermögens eines festen Körpers aus an dessen Lösungen angestellten Beobachtungen aber ergibt sich unter der Voraussetzung, dass das

Lösungsmittel auf den gelösten Körper nicht einwirkt und dass bei der Berechnung die von Biot gegebene Formel, nach welcher das Lichtbrechungsvermögen einer Lösung gleich der Summe der Brechungsvermögen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels ist, zu Grunde gelegt wird. In dieser Formel $P \frac{N-1}{D} = p \frac{n-1}{d} + p_1 \frac{n_1-1}{d}$ bezeichnen $\frac{N-1}{D}$, $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n_1-1}{d}$ die spezifischen Brechungsvermögen der Lösung, des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels und p und p_1 die Gewichtsmengen der letzteren, $P = p + p_1$. Um den Gehalt der Lösungen in Procenten anzugeben, setzt Kanonnikow $P = 100$ und benutzt dann zu seinen Berechnungen der spezifischen Lichtbrechungs-

vermögen fester Körper die Gleichung: $\frac{n-1}{d} = \frac{100 \frac{N-1}{D} - (100-p) \frac{n_1-1}{d_1}}{p}$,

woraus also hervorgeht, dass zu diesem Zwecke immer folgende Grössen festzustellen sind: der Brechungsindex der Lösung, das spezifische Gewicht derselben, das spezifische Brechungsvermögen des Lösungsmittels und der Procentgehalt der Lösung. Seine Beobachtung machte Kanonnikow mit Hilfe des Spectrogoniometers von R. Fuess, dessen Benutzung er allen sich mit dieser Frage Beschäftigenden angelegentlich empfiehlt. Als Lösungsmittel wandte er Wasser, Aethylalkohol, Benzol und in einigen Fällen auch Chloroform an, deren spezifisches Brechungsvermögen und Dichte natürlich von Zeit zu Zeit genau controllirt wurden. Die zunächst mit wässrigen Chloralhydrat- und Rohrzucker-Lösungen angestellten Beobachtungen ergaben das Resultat, dass auf das Lichtbrechungsvermögen des gelösten Stoffes die Concentration der Lösungen keinen merklichen Einfluss ausübt. Ohne jeden Einfluss erwies sich auch die Natur des Lösungsmittels, denn bei den Berechnungen des Brechungsvermögens aus Beobachtungen an in verschiedenen Flüssigkeiten gelösten Stoffen wurden immer dieselben Resultate erhalten, z. B. für Campher, Naphthalin u. a. in Benzol- und Alkohol-Lösungen. Durch direkte Versuche wurde weiterhin bewiesen, dass das Lichtbrechungsvermögen eines festen Körpers, an dem die Beobachtungen im flüssigen Zustande angestellt werden, dasselbe bleibt, das sich auch aus einer Lösung dieses Körpers berechnen lässt. Dieselben Zahlen ergaben z. B. flüssiges Phoron und flüssiger Zimmtalkohol einerseits und andererseits die Lösungen derselben in Aethylalkohol. Aus Beobachtungen an wässrigen Lösungen von Kochsalz und Rohrzucker z. B. berechnete Kanonnikow für jede dieser beiden Verbindungen dasselbe Brechungsvermögen, das auch schon früher durch Untersuchungen von Krystallen derselben aufgefunden worden war. Veränderungen des physikalischen Zustandes eines Körpers ziehen also überhaupt keine Veränderungen

in dem Lichtbrechungsvermögen desselben nach sich. Die allgemeine Gültigkeit seiner Schlussfolgerungen bewies Kanonnikow durch zahlreiche einzelne Beobachtungen, die er an den verschiedenartigsten organischen Verbindungen ausgeführt hat. Er theilt dieselben in folgende 4 Gruppen: I. gesättigte und II. ungesättigte Verbindungen der Fettreihe, III. aromatische Stoffe und IV. zu den Terpenen und Campherarten gehörende Verbindungen.

Die Beobachtungen an den Verbindungen der I. Gruppe ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet	
	$P \frac{n_{\alpha}-1}{d}$	$P \frac{A-1}{d}$	R_{α}	R_A
Chloralhydrat, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$.	48.96	47.87	48.9	47.6
Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	119.68	116.46	119.4	116.5
Erythrit, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{HO})_4$	44.39	43.7	44.2	43.2
Oxalsäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. . .	37.61	36.69	37.0	35.9
Diglycolsäure, $\text{O} : (\text{CH}_2\text{COHO})_2$	42.8	41.8	43.0	41.7
Acetamid, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH}_2$	24.97	24.30	25.6	24.8
Chlorwasserstoffäthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ $\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	35.90	35.04	35.95	34.32
Dimethylsulfon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$	32.36	31.59	—	—
Diäthylsulfon, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_2$	47.53	46.48	—	—

Nach diesen Daten zu urtheilen ist also das Chloralhydrat ein Glycol und kein Hydrat $\text{CCl}_3 \cdot \text{COH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, denn im letzteren Falle würde $R_A = 48.88$ sein. Bei der Oxalsäure ist es einerlei, ob man in der Lösung die Existenz des Hydrates $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder die der wasserfreien Säure annimmt, woraus sich folgern lässt, dass das Krystallisationswasser keinen Einfluss auf das Lichtbrechungsvermögen des Stoffes, mit dem es sich vereinigt, ausübt.

II. Ungesättigte Verbindungen der Fettreihe.

	$P \frac{n_{\alpha}-1}{d}$	$P \frac{A-1}{d}$	R_{α}	R_A	Differenz	
Crotonsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	38.84	35.60	34.0	33.18	2.84	2.42
Diallyloxalsäure, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$.	69.7	67.5	64.6	63.4	5.1	4.43
Maleinsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	39.65	38.50	37.6	36.6	2.05	1.90
Fumarsaures Natrium, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$	46.83	45.47	44.78	43.44	2.05	2.03
Citrikonsäureanhydrid, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$	42.45	40.88	39.8	38.75	2.65	2.13
Citrikonsäure, } Mesakonsäure, } $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ } Itakonsäure, }	. 47.98 . 47.69 . 45.65	46.42 46.66 44.48	45.2 45.2 45.2	44.04 44.04 44.04	2.78 2.78 0.45	2.38 2.63 0.44

	$P \frac{n_D - 1}{d}$	$P \frac{A - 1}{d}$	R_x	R_A	Differenz	
Itakonsäureäthylester, $C_9H_{14}O_3$	76.4	73.67	75.6	73.80	0.8	0.13
Quercit, $C_6H_7(HO)_5$	59.65	58.9	59.6	58.2	—	—
Chininsäure, $C_7H_{12}O_6$	67.85	66.50	68.0	66.34	0.15	0.16
Pyroschleimsäure, $C_5H_4O_3$	41.44	40.45	39.2	38.17	2.22	2.48
Furfurol, $C_5H_4O_2$	42.81	39.83	36.4	35.4	6.41	4.43
Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$	49.6	47.76	46.4	45.35	3.2	2.4
Phoron, $C_9H_{14}O$ {	gel. i. Benzol	77.05	66.6	65.1	10.23	7.7
	geschmolzen	76.83				

Die Betrachtung der in den beiden letzten Columnen zusammengestellten Differenzen dieser Tabelle ergibt, dass in acht von den angeführten Verbindungen die Existenz von je einer Doppelbindung angenommen werden muss. In der Diallyloxalsäure dagegen müssen zwei Doppelbindungen vorhanden sein. Bemerkenswerth ist, dass sowohl in der Itakonsäure, als auch in ihrem Ester keine Doppelbindungen angenommen werden können, während die isomeren Citra- und Mesakonsäuren je eine Doppelbindung besitzen. Infolge dieses Verhaltens schreibt Kanonnikow der Itakonsäure folgende Strukturformel zu:

$\begin{array}{c} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \quad \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

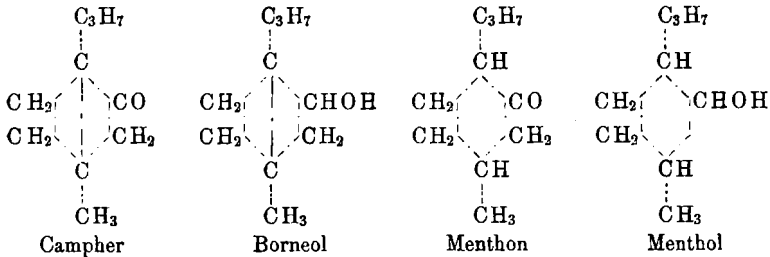
deren Wahrscheinlichkeit, seiner Ansicht nach, auch durch das verschiedene Verhalten dieser drei isomeren Säuren bei der Elektrolyse ihrer Kaliumsalze bestätigt wird (*Journ. pr. Chem.* (2) 6, 265; 7, 142). Der Mesakonsäure kommt dann die

Formel $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \quad \text{CHCOOH} \end{array}$ und der Citrakonsäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C} \quad \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$

zu. Den Quercit betrachtet Kanonnikow als das Produkt eines hydrogenisirten, unbekanntes, 5 werthigen Phenols. In der Chininsäure ist keine Doppelbindung vorhanden. Das optische Verhalten der Pyroschleimsäure, des Furfurols und Mesityloxyds bestätigt die gewöhnlich für diese Verbindungen angenommenen Formeln, während das des Phorons zur Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)\text{C} : \text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ führt.

III. Gruppe der Terpene und Campher. Eine Doppelbindung ist in der Camphersäure und im Monobromcampher vorhanden; keine Doppelbindungen besitzen dagegen von den zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen: der gewöhnliche Campher, Aethylcampher, Menthol, Borneol, Terpinhydrat, das feste Terpenchlorhydrat, Tetrahydroterpen und das Naphten $C_{10}H_{20}$ (*diese Berichte* XVI, 1873). Die Bestimmung der Molekularrefraktion dieser Verbindungen und die Vergleichung ihres specifischen Lichtbrechungsvermögens mit dem-

ähnlicher Verbindungen, aber von bekannter Struktur veranlassen Kanonnikow z. B. für vier derselben folgende Formeln anzunehmen:



IV. Aromatische Verbindungen.

	$P \frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P \frac{A - 1}{d}$	R_α	R_A	Differenz	
Benzoësäure	57.9	54.7	49.0	47.7	8.9 (3.2.7)	7.0 (3.2.3)
Cuminsäure	80.14	76.16	71.8	70.0	8.34 (3.2.78)	6.16 (3.2.05)
Pikrinsäure	85.0	79.0	74.35	71.53	—	—
Zimmtalkohol	72.5	69.43	72.35	68.95	11.55 (4.2.88)	9.60 (4.2.4)
Cholesterin	199.95	—	190.0	—	9.95 (4.2.69)	—
Naphtalin	78.02	74.44	60.4	58.9	17.62 (5.3.52)	15.54 (5.3.08)
Bromnaphtalin	90.06	84.64	74.4	72.38	15.66 (5.3.13)	12.26 (5.2.45)
Pikrinsäurenaphtalin	156.4	—	130.4	—	26.0 (8.3.2)	—
Nitronaphtalin	88.87	81.67	71.65	69.56	17.22 (5.3.4)	12.11 (5.2.4)
α -Naphtol	81.9	76.76	63.2	61.63	18.70 (5.3.07)	15.13 (5.3.02)
β -Naphtol	81.55	76.19			18.35 (5.3.6)	14.56 (5.2.91)
Dichlornaphtalin	94.2	87.60	77.4	75.4	16.80 (5.3.36)	12.2 (5.2.44)
Tetrachlornaphtalin	109.13	105.7	99.6	97.04	9.56 (3.3.17)	8.66 (3.2.8)

Aus den in der mit »Differenz« überschriebenen Columne in Klammern angeführten Faktoren ist zu ersehen, in welchen von den der Beobachtung unterworfenen Verbindungen zwei-, drei-, vier- oder fünffache Doppelbindungen angenommen werden müssen. In der Pikrinsäurenaphtalinverbindung müssen sogar 8 Doppelbindungen vorhanden sein, ein Umstand, der als Bestätigung der Annahme angesehen werden kann, dass hier eine sogenannte Molekularverbindung vorliegt, bei deren Entstehung in der Struktur der Componenten keine Veränderungen vor sich gegangen sind.

Jawein.

Ueber die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von A. Potilitzin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 [1] 479). Die vorliegenden Versuche erscheinen wieder als eine Bestätigung der vom Verfasser schon aus seinen früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XV, 2044) gezogenen Schlussfolgerungen: 1) dass auf Grundlage der thermochemischen Aequivalente nur die Richtung, in welcher die

vorherrschende Reaktion verlaufen wird, im Voraus bestimmt werden kann, dass aber nicht, wie Berthelot meinte, auch vorauszusehen sei, nach solcher Seite hin die Reaktion ausschliesslich verlaufen oder ob dieselbe vielleicht gar nicht stattfinden werde. 2) Dass die bei der Wechselwirkung zweier Körper, in Gegenwart anderer reaktionsfähiger Verbindungen entstehende Wärmemenge nicht der ganzen Affinitätsarbeit dieser beiden Körper äquivalent ist und 3) dass die thermochemischen Aequivalente den Reaktionsgeschwindigkeiten in den ersten Momenten proportional sind. Versuche mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Chlor- oder Bromsilber, das mit der Lösung einer äquivalenten Menge des Haloidmetalles während einer bestimmten Anzahl von Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde, ergaben die in folgender Tabelle auf Seite 3053 zusammengestellten Resultate.

Die Concentration der Lösungen war in allen Fällen ein und dieselbe; die einem Gramm salpetersauren Silbers äquivalente Menge des Haloidmetalles wurde gewöhnlich in ungefähr 30 ccm Wasser gelöst. Die Zahlen bezeichnen die nach Verlauf der angegebenen Stunden entstandenen Mengen von Brom- oder Jodsilber in Procenten. R bedeutet Li, Na u. s. w.

Wenn man die Anfangsgeschwindigkeiten des Austausches, welche durch die Menge des in den ersten 2—3 Stunden entstandenen Brom- oder Jodsilbers ausgedrückt werden, mit den nach dem Mendelejew'schen Systeme geordneten Atomgewichtszahlen der angeführten Elemente zusammenstellt, so ist leicht zu ersehen: 1) dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Metallsalze der 1. Gruppe grösser ist, als die der zur 2. Gruppe gehörenden Metalle; 2) dass bei den Metallen der paaren Reihen der 2. Gruppe die Geschwindigkeitsgrössen des gegenseitigen Austausches desto grösser sind, je höher das Atomgewicht des reagirenden Metalles ist; für die unpaaren Reihen dagegen ist dieselbe desto geringer, je grösser das Atomgewicht.

In der folgenden Versuchsreihe war das gefällte Chlorsilber erst nach Verlauf von 2 Tagen mit der Lösung einer äquivalenten Menge des Brommetalls mehrere Minuten lang zusammengesüttelt und dann noch ungefähr eine halbe Stunde stehen gelassen worden:

Menge des entstandenen AgBr	Li	Na	K	Ca	Paare Reihe	
					Sr	Ba
	95.05	95.34	93.44	94.36	94.83	95.07; 95.27
					Unpaare Reihe	
Menge des entstandenen AgBr				Mg	Zn	Cd
				95.21	93.74	84.79.

	Zeitdauer in Stunden:															Tage:			
																22	34	47	
	2	3	3 1/2	4	5	6	18	21	22	24	25	41 1/2	42	48	72	96	120	125	
Li...	80.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na...	83.6	90.7	—	—	—	—	—	91.7	—	—	—	—	—	—	95.5	—	—	—	95.6
K...	79.8	87.4	—	—	—	—	—	88.2	—	—	—	—	91.6	—	—	94.2	95.4	—	—
Mg...	—	—	83.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca...	—	—	{ 72.8	—	—	—	85.5	—	86.6	88.3	90.6	—	—	—	—	—	—	—	94.1
Sr...	—	—	—	74.2	75.5	—	—	87.3	93.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba...	—	—	76.6	—	80.0	—	—	—	{ 94.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn...	—	74.2	—	—	—	—	—	—	{ 94.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd...	—	—	68.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na...	—	—	—	—	—	—	—	95.3	—	—	—	95.9	—	—	—	—	—	—	—
K...	91.9	—	92.3	—	—	96.4	—	—	—	—	—	—	97.2	—	—	—	—	99.1	—
K...	84.8	—	85.4	—	—	—	—	—	{ 95.2	—	—	—	—	98.1	—	—	—	—	—
									{ 95.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

System
AgCl + RBr.
Procente des
entstandenen
AgBr.

AgCl + R.J.

AgBr + R.J.

Bei der letzten Versuchsreihe wurden endlich äquivalente Mengen von Silbernitrat, des Chlorids und des Bromids stark zusammenschüttelt und dann eine Zeit lang in Ruhe gelassen.

Schüttel- dauer	Ruhe- zeit		
5 Min.	11 Min.	$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} + \text{NaBr} = 96.5$	pCt.
5 »	11 »	$\text{AgNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr} = 95.1$	»
5 »	32 »	$\text{AgNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr} = 95.56$	»
10 »	5½ Std.	$\text{AgNO}_3 + \text{KCl} + \text{KBr} = 95.9$	»
5 »	54 Min.	$2\text{AgNO}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2 = 96.58$	»
5 »	43 »	$2\text{AgNO}_3 + \text{SrCl}_2 + \text{SrBr}_2 = 95.43$	»
5 »	41 »	$2\text{AgNO}_3 + \text{BaCl}_2 + \text{BaBr}_2 = 96.35$	»
10 »	6½ Std.	$2\text{AgNO}_3 + \text{BaCl}_2 + \text{BaBr}_2 = 96.0$	»

} entstan-
denen
Silber-
bromids.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen, ist es also ganz einerlei, ob ein System von schon gebildetem Chlorsilber mit der Bromidlösung oder von Silbernitrat mit dem Chlor- und Brommetalle angewandt wird, in allen Fällen findet immer eine Vertheilung des Silbers zwischen beiden Halogenen statt. Zu bemerken ist noch der immense Einfluss des mechanischen Zusammenschüttelns auf die Anfangsgeschwindigkeit ein und derselben Reaktion; beim ruhigen Stehen des Gemisches wird z. B. kaum nach Verlauf von mehreren Tagen die Reaktionsgrenze erreicht, die durch Schütteln schon nach wenigen Minuten eintritt.

Als Erwiderung auf die Erklärung Berthelots (*diese Berichte* XV, 1975) nach welcher die Reaktion zwischen $\text{AgCl} + \text{KBr}$ in Folge der Entstehung von Doppelsalzen nicht zu Ende geht, bemerkt Potilitzin, dass dieselbe noch nicht bewiesen ist, und dass wenn zur Erklärung des Zuendegehens dieser Reaktion bei Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumbromid ein Dissociationszustand der Doppelsalze, der auf den weiteren Verlauf der Reaktion keinen Einfluss ausübt, angenommen wird, man auch zugeben muss, dass dasselbe stattfindet, wenn äquivalente Mengen der Salze des Silbers und Kaliums auf einander einwirken, und dass die Reaktion folglich auch in diesem Falle zu Ende gehen muss. In Uebereinstimmung mit Potilitzin sagt übrigens Berthelot selbst (*Compt. rend.* 94, 820), dass die vorherrschende (prépondérante) Reaktion dennoch diejenige ist, bei welcher am meisten Wärme frei wird.

Jawein.

Ueber den Gefrierpunkt alkalischer Lösungen von F. W. Raoult (*Compt. rend.* 97, 941). Verfasser hat die Erniedrigung des Gefrierpunkts von Wasser, in welchem Basen gelöst sind, bestimmt. In folgender Tabelle ist das Sinken des Gefrierpunkts angegeben sowohl für die Lösung von 1 g der Base in 100 g Wasser (A), als auch für die eines Moleküls der Base (M. A):

	A	M. A		A	M. A
Ba(OH) ₂	0.290 ⁰	49.7	NH ₃	1.117 ⁰	16.9
Sr(OH) ₂	0.396 ⁰	48.2	NH ₂ CH ₃	0.638 ⁰	19.8
Ca(OH) ₂	0.648 ⁰	48.0	N(CH ₃) ₃	0.342 ⁰	20.2
LiOH	2.558 ⁰	37.4	NH ₂ .C ₂ H ₅	0.411 ⁰	18.5
NaOH	0.905 ⁰	36.2	NH ₂ .C ₃ H ₇	0.312 ⁰	18.4
KOH	0.630 ⁰	35.3	NH ₂ .C ₆ H ₅	0.164 ⁰	15.3
TlOH	0.150 ⁰	33.1	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	0.124 ⁰	20.2
CsOH	0.237 ⁰	35.5			
RbOH	0.360 ⁰	36.9			
N(CH ₃) ₄ OH	0.404 ⁰	36.8			
N(CH ₃) ₃ .C ₂ H ₅ OH	0.353 ⁰	37.1			

Wie man sieht, bewirken die Basen der zweiten Columnne etwa eine halb so grosse Erniedrigung des Erstarrungspunkts, als die der ersten. Sämmtliche Basen der ersten Columnne vermögen sämmtliche Basen der zweiten Reihe aus ihren Salzen vollständig zu verdrängen. Früher hat der Verfasser nachgewiesen, dass auch die starken Säuren den Gefrierpunkt des Wassers etwa doppelt so stark herabdrücken (M. A = ca. 40), als die schwachen Säuren.

Pinner.

Bestimmung des Aequivalentgewichts des Nickels mittelst dessen Sulfats von H. Baubigny (*Compt. rend.* 97, 951). Nach seiner in den vorhergehenden Heften beschriebenen Methode (S. 2759 und 2914) hat der Verfasser das Aequivalentgewicht des Nickels zu 29.375 und 29.374, wenn $S = 16.037$, oder zu 29.339, wenn $S = 16.0$ angenommen wird, gefunden. Die Reindarstellung des Nickelsulfats ist genau beschrieben.

Pinner.

Ueber das Atomgewicht des Tellurs von B. Brauner (*Prot. i. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, (I) 433). Da das Tellur das einzige Element ist, dessen Atomgewicht allem Anscheine nach schon genau bestimmt ist und das dennoch nicht in das periodische System der Elemente passend eingereiht werden kann, so stellte es sich Verfasser zur Aufgabe etwaige Fehler, die mit den früheren Atomgewichtsbestimmungen unterlaufen sein konnten, aufzudecken und suchte unter Benutzung verschiedener, theilweise neuen und von einander unabhängiger Methoden das Atomgewicht dieses Elementes neu zu bestimmen. Zur Darstellung vollkommen reinen Tellurs benutzte er sehr umständliche, später zu beschreibende Methoden und destillirte zuletzt das vom Selen befreite Tellur mehrere Mal in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Das Tellur resultirte hierbei theils als eine krystallinische Masse, theils aber auch in schönen Krystallen. Bei Anwendung der Methode von Berzelius, nach welcher das Tellur in das Tellurigsäureanhydrid übergeführt wird, stellten sich folgende

Ungenauigkeiten derselben heraus: Erstens werden beim Lösen des Tellurs in Salpetersäure oder Königswasser immer geringe Mengen desselben mit den entweichenden Stickstoffoxyden fortgerissen. 2) Finden beim Eindampfen der Lösung des Tellurigsäureanhydrids und beim späteren Erwärmen beständig sowohl Reduktion, als auch eine Verflüchtigung weisser Dämpfe statt. 3) endlich, wird ein Theil des Tellurs zu Tellursäure oxydirt. Um nun diese Fehlerquelle, in Folge deren Berzelius ein zu hohes Resultat erhalten hatte, zu beseitigen mussten höchst complicirte Apparate angewandt werden, die es ermöglichten das Tellur ohne jeden Verlust in das Tellurigsäureanhydrid (TeO_2) überzuführen. Zur Controlle dieser Methode wurde dann noch sowohl das Tellur, als auch das Anhydrid in das höchst beständige vom Verfasser entdeckte basische, schwefelsaure Salz: $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{SO}_3$ übergeführt und zuletzt noch eine Synthese des Tellurkupfers Cu_2Te aus einer bestimmten Menge des Tellurs ausgeführt. Die für das Atomgewicht des Tellurs erhaltenen Zahlen schwankten zwischen 124.94 und 125.40 ($\text{O} = 16$), so dass im Mittel die Zahl 125 angenommen werden kann. Das Tellur gehört also gerade in die ihm von Mendelejew im periodischen Systeme der Elemente angewiesene Stelle hin, d. h. in die 6. Gruppe der 7. Reihe. Bei genauem Einhalten der früheren Methoden, ohne Anwendung seiner Vorsichtsmaassregeln erhielt Brauner für das Tellur im Mittel zwischen 126.63 und 127.56 schwankende Atomgewichtszahlen. Jawein.

Berichtigung einiger Atomgewichte von M. C. Marignac (*Archives des sciences Phys. et nat.* (3) X, 5—27 und 193—224) Die Arbeiten über die Cerit- und Gadoliniterden haben gezeigt, dass es Gruppen metallischer Oxyde von solcher Aehnlichkeit der chemischen Eigenschaften gebe, dass ihre Trennung nur durch gewisse physikalische Verschiedenheiten, namentlich der Farbe möglich wird. Dagegen besteht zwischen diesen Erden ein chemischer Unterschied von Bedeutung, nämlich in den Atomgewichten. Die Möglichkeit, dass auch die besser gekannten Metalloxyde Mischungen mehrerer einander sehr nahestehender Körper sein könnten, hat den Anlass zur folgenden Untersuchung gegeben. 1) Wismuth: Reines Subnitrat des Handels wurde in Salpetersäure gelöst und durch auf einer folgende Zusätze von Wasser sechs verschiedene Fällungen aus derselben Quantität, Lösung gewonnen. Das Subnitrat wurde in Oxyd und dieses in Sulfat verwandelt und durch Vergleichung der Gewichte derselben das Atomgewicht berechnet. Dasselbe stellte sich in Werthen dar, die zwischen 207.94—208.36, im Mittel bei 208.16 liegen für $\text{S} = 32.06$. 2) Mangan. Aus salpetersaurem Manganoxydul wurden durch Oxalsäure sieben successive Fällungen erzeugt und das Oxalat durch Glühen an der Luft in Oxyd verwandelt. Der Oxyd wurde mit Wasserstoff

zu Oxydul reducirt und dieses in Sulfat übergeführt. Aus vier Portionen wurden die Atomgewichte 55.03—55.12 im Mittel 55.07 erhalten. (Siehe J. Dewar und A. Scott, *diese Berichte* XVI, 1673).

3) Zink. Die von A. Erdmann ausgeführte Bestimmung des Atomgewichtes (65.05) geschah durch Ueberführung des reinen Metalles in Oxyd mit Hilfe der Salpetersäure. Diese Methode giebt einen etwas zu niedrigen Werth, da der Verfasser gefunden hat, dass die Zersetzung des Zinknitrates durch Calcination sehr schwer gelingt und erst bei Temperaturen vollständig wird, bei welchen bereits Verlust durch Dissociation eintritt. Nach einigen unbefriedigenden Versuchen, durch Ueberführung des Oxydes in Sulfat zuverlässige Resultate zu erlangen, wurde das Doppelsalz $ZnCl_2 + KCl$ als Ausgangspunkt gewählt. Um dasselbe frei von überschüssigem Chlorkalium zu erhalten, liess Verfasser es unter einer Glocke auf einem Trichter zerfliessen, bestimmte in verschiedenen Portionen der eingetrockneten Lösung den Chlor- und Zinkgehalt und fand in fünf Versuchen ein Mittel 65.29 (im Maximum 65.37, im Minimum 65.22) als Werth für das Atomgewicht. In drei anderen Versuchen wurde der Chlorgehalt reiner Krystalle bestimmt und daraus 65.33 als Atomgewicht des Zinks ermittelt.

4) Magnesium. Reine Magnesia wurde theils durch successive partielle Zersetzung des Magnesianitrates, theils durch Calcination des Sulfates und des Carbonates erhalten und die verschiedenen Präparate in Sulfat übergeführt. In zehn Bestimmungen erhielt Verfasser 24.36—24.40, im Mittel 24.38 als Atomgewicht des Magnesiums. Zwölf weitere Bestimmungen, durch Umwandlung des Sulfates in Oxyd ausgeführt, ergaben Werthe zwischen 24.35 und 24.41, im Mittel = 24.37. Die sämmtlichen Atomgewichte sind bei dieser Untersuchung für $O = 16$ berechnet. Nirgend hat sich ein Anhalt dafür ergeben, dass den bisher für rein gehaltenen Elementen noch unbekanntes, chemisch nahe stehende, beigemischt seien. In einer Anmerkung theilt Verfasser eine Beobachtung über die Abnahme des Gewichtes von Platintiegeln bei lange fortgesetzter Erhitzung mit. Die Constanz des Gewichtes ist von der Glätte und Politur der Oberfläche und von der Beschaffenheit der Flamme abhängig. Eine reducirende, wenn auch nicht verzehrende Flamme kann beträchtlichen Gewichtsverlust bewirken. Ein 20 g schwerer Tiegel hatte nach 10 stündigem Erhitzen 37 mg verloren; nachdem er wieder polirt worden war, blieb ein Gewicht bei einer Calcination von Magnesiumsulfat in oxydirender Flamme constant.

Schertel.

Zur Elektrolyse von Schucht (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 485 bis 495). Die Arbeit enthält eine Reihe von Beobachtungen über die Zusammensetzung und das Verhalten der bei der Elektrolyse von

Metallsalzen am positiven Pole sich abscheidenden Verbindungen. Die Lösungen von Blei-, Thallium-, Silber-, Wismuth-, Nickel- und Kobaltsalzen werden unter der Einwirkung des elektrischen Stromes so zersetzt, dass sich das Metall an der negativen Elektrode, das Oxyd an der positiven absetzt, während Mangan als Superoxyd fällt.

Bei Nickel, Kobalt, Silber und Wismuthlösungen gelingt es oft die Oxydabscheidung schon durch eine Vergrößerung des Abstandes der Elektroden, also durch Vermehrung des Widerstandes im Strom zu vermeiden.

Das Verhältniss der gefällten Menge des Metalls und des Superoxyds ist kein constantes. Es hängt, ausser von der Stromstärke, von sekundären Einflüssen ab und ist auch in sauren und alkalischen Lösungen ein verschiedenes, insofern sich in ersteren verhältnissmässig viel Superoxyd, in letzteren wenig oder gar keins bildet. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der am negativen Pol auftretenden Oxyde sind für die einzelnen oben angeführten Metalle näher untersucht worden.

Will.

Ueber Extraktionsapparate von A. Gawalovski (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 528). Unter den verschiedenen zur Extraktion von Gerbstoffmaterialien, Futterstoffen u. s. w. empfohlenen Apparaten findet der Verfasser die von Ph. Wagner angegebene Construction die brauchbarste. Einzelne kleine Abänderungen, welche sich bei der Benutzung des Apparates zweckmässig erwiesen haben, sind näher beschrieben.

Will.

Ein neuer Exsiccatoren-Aufsatz von P. Julius (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 525).

Will.

Eine neue Form des Ureometers beschreibt mit Zeichnung W. H. Greene (*Compt. rend.* 97, 1141).

Pinner.

Ueber einen mit Wasserdampf heizbaren Saugtrichter und eine Vorrichtung zum Kühlen von Sublimationsflächen von R. Richter (*Journ. pr. Chem.* 28, 309). Der Saugtrichter wird dicht mit dünnem Bleirohr, wie es zu den pneumatischen Kugeln verwendet wird, umwickelt. In ähnlicher Weise wird das Rohr spiralig über das obere der zur Sublimation dienenden Uhrgläser gelegt.

Schotten.

Ueber das Verhalten von Chlor-, Brom- und Jodsilber gegen Brom und Jod von P. Julius (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 523). Durch Ueberleiten von Bromdampf über auf 120° erwärmtes Chlorsilber, wurde während 2 Stunden alles Chlorsilber in Bromsilber übergeführt. Ebenso wirkt Jod auf Chlor- und Bromsilber, indem alles Chlor und Brom durch Jod ersetzt wird, woraus sich ergibt, dass jedes Halogen ein jedes andere aus seiner Silberverbindung auszuscheiden vermag, wenn es im Ueberschusse angewandt wird.

Will.

Reinigung des Fluorammoniums von Peter T. Austen und Francis Wilber (*Americ. chem. Journ.* 5, 389). Das zur Analyse erforderliche Ammoniumfluorid wird in einer Platinschale mit der geringsten Menge Wasser gelöst und concentrirtes Ammoniak in geringem Ueberschusse zugegeben. Es wird ein voluminöser Niederschlag entstehen, den man absetzen lässt. Die Lösung wird durch ein mit Flusssäure extrahirtes Faltenfilter gegeben, welches in einen Ring aus starkem Platindraht eingesetzt ist. Man filtrirt direkt in das Platingefäss, in welchem das Silicat zersetzt werden soll, säuert an mit Schwefelsäure und verfährt wie gewöhnlich. Schertel.

Ueber Einwirkung von Phosphorsalz auf Metalloxyde von K. A. Wallroth (*Oefvers. of Kongl. Vet. Akad. förh.* 1883, Heft 3—4). Wenn eine mit Metalloxyd gesättigte Phosphorsalzschnmelze erkaltet, tritt Trübung ein, in Folge Bildung krystallinischer Doppelsalze. Verfasser hat eine Menge solcher Salze isolirt und chemisch untersucht. Früher sind nur die so entstehenden Verbindungen des Eisenoxyds, der Titansäure, des Zinnoxys und Zirconiumoxyds analysirt worden und zwar von Wunder, Knop und Jörgensen. Phosphorsalz wurde im Platingefäss geschmolzen, theils über Gebläse, theils über Bunsen'schen Brenner, und nur soviel des betreffenden Oxyds zugefügt, bis ein Theil dieses ungelöst blieb. Durch Behandeln der Schmelze mit Wasser oder mit verdünnter Salzsäure wurde das gebildete Salz abgeschieden und in reinem Zustande erhalten. Es wurde so untersucht die Einwirkung von Cadmiumoxyd, Manganoxydul, Zinkoxyd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Cobaltoxydoxydul, Nickeloxydul, Berylliumoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Chromoxyd, Aluminiumoxyd, Ceriumoxyd, Lanthanoxyd, Yttriumoxyd, Erbiumoxyd, Ytterbiumoxyd, Didymoxyd und Thoriumoxyd. Es bilden sich theils normale Phosphate, theils Pyrophosphate. Die angeführten, sowie die früher auf ihr Verhalten zu Phosphorsalz untersuchten Oxyde können in neun Gruppen geordnet werden, nach dem Typus der gebildeten Phosphate. Zinnoxid giebt zwei verschiedenartig zusammengesetzte Verbindungen.

- 1) $\left. \begin{array}{l} R \\ Na_2 \end{array} \right\} P_2O_7.$ Oxyde von Cd, Mn, Zn.
- 2) $\left. \begin{array}{l} R_{10} \\ Na_{16} \end{array} \right\} (P_2O_7)_9 = 10.$ $\left. \begin{array}{l} R \\ Na_2 \end{array} \right\} P_2O_7 - Na_4P_2O_7.$
Oxyde von Ca, Mg, Co, Ni.
- 3) $\left. \begin{array}{l} R \\ Na \end{array} \right\} PO_4.$ BeO.
- 4) $\left. \begin{array}{l} R_3 \\ Na_6 \end{array} \right\} (PO_4)_4.$ CuO.
- 5) $R_4(P_2O_7)_3.$ Bi₂O₃.

- 6) $\left. \begin{matrix} R_2 \\ Na_2 \end{matrix} \right\} (P_2O_7)_2$. Oxyde von Fe, Cr, Al, Ce, Y, La, Er, Yb.
 7) $R_2(PO_4)_2$. Di_2O_3 .
 8) $\left. \begin{matrix} R_2 \\ Na \end{matrix} \right\} (PO_4)_3$. Oxyde von Sn, Th, Ti, Zr.
 9) $\left. \begin{matrix} R \\ Na_2 \end{matrix} \right\} (PO_4)$. SnO_2 .

Diese Doppelposphate sind oft anders gefärbt als die Schmelze, woraus sie krystallisiren. Einige werden von verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, leicht gelöst, andere werden von verdünnter Salzsäure nicht oder nur schwer zersetzt. Die Wismuthverbindung wird von Wasser leicht in ein basisches Salz übergeführt. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die Oxyde der seltenen Erdmetalle Sesquioxyde sind.
Hjet.

Ueber eine neue Reihe von Titanverbindungen von A. Piccini (*Compt. rend.* 97, 1064). Verfasser hat verschiedene Doppelfluoride des Trifluortitans darzustellen vermocht, so die Verbindungen $TiFl_3 \cdot 3KFl$, $TiFl_3 \cdot 2NH_4Fl$ und $TiFl_3 \cdot 3NH_4Fl$. Letztere Verbindung entsteht als violetter Niederschlag auf Zusatz von Titantrichlorid zu einer concentrirten Lösung von Fluorammonium, besser noch durch Reduktion des normalen Fluortitanats, welches in Fluorammonium gelöst ist, mittelst des galvanischen Stromes. Der violette Niederschlag ist wenig in Wasser, gar nicht in Fluorammonium löslich, erleidet aber beim Trocknen an der Luft eine eigenthümliche Veränderung, indem er gelb wird, dann sich völlig in Wasser mit gelber Farbe löst und in dieser Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter langsamer Gasentwicklung sich allmählich zersetzt. Beim Verdunsten dieser Lösung scheiden sich gelbe, glänzende, reguläre, kleine Octaëder neben feinen Nadelchen aus. Wird aber die Lösung mit überschüssigem Fluorammonium versetzt, so scheiden sich lediglich die gelben Octaëder aus, welche die Zusammensetzung $TiO_2Fl_2 \cdot 3NH_4Fl$ besitzen. Ihre Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure entfärbt und entfärbt dann Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwicklung. Es befindet sich demnach in dieser Verbindung, welche den Molybdän- und Wolframoxyfluoriden entspricht, der Sauerstoff zum Theil im aktiven Zustand, wie im Wasserstoffsperoxyd. In der That kann man dieselbe Verbindung auch erhalten, wenn man eine schwefelsaure Titansäurelösung mit so viel Wasserstoffsperoxyd versetzt, dass $TiO_2 \cdot H_2O_2$ sich bildet, dann mit Ammoniak neutralisirt und neutrales Fluorammonium hinzufügt. Bei nicht genügendem Zusatz von Fluorammonium erhält man durch Verdunsten der Flüssigkeit die oben erwähnten feinen, gelben Nadelchen, die ein wasserhaltiges Titandioxyfluorid mit weniger Fluorammonium

sind. Die Entstehung dieser Titandioxyfluoride erklärt Verfasser durch die Gleichung $(\text{Ti Fl}_3 \cdot 3 \text{NH}_4 \text{Fl}) + \text{O}_2 = \text{Ti Fl}_4 \cdot 3 \text{NH}_4 \text{Fl} + \text{Ti O}_2 \text{Fl}_2 \cdot 3 \text{NH}_4 \text{Fl}$. In der That enthält die gelbe Lösung der oxydirten Rohsubstanz reichliche Mengen von normalem Titanfluorammonium.

Pinner.

Ueber die Darstellung von arsenfreiem Wismuthmetall und das Atomgewicht des Wismuths von J. Löwe (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 498—505). Reines Wismuthmetall wurde aus einer mit Glycerin versetzten, alkalischen Lösung des Oxyds dargestellt, indem zunächst durch Traubenzucker alle in der Kälte reducibaren Metalle, wie Kupfer und Silber, durch längeres Stehenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt wurden und dann das Wismuth durch Kochen des Filtrats in Form eines grauen Schlammes metallisch niedergeschlagen wurde. Das noch mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgewaschene und unter Kienruss zusammengeschmolzene Metall wurde mit Salpetersäure gelöst und das Nitrat durch Glühen in einer Platinf flasche bis zum Schmelzen des Oxyds erhitzt. Aus der Menge des gefundenen Oxyds wurde das Atomgewicht des Wismuths zu 207.330 (für O = 15.96) berechnet.

WIII.

Untersuchungen über die zusammengesetzten organischen Säuren von Wolcott Gibbs (*Amer. chem. Journ.* 5, 361—383; siehe diese Berichte XV, 352 und XVI, 779). Unterphosphorigmolybdänsäure. Wird eine Lösung von saurem, molybdänsaurem Ammon mit Natriumhypophosphat versetzt und zur blauen Lösung Salzsäure gegeben, so scheiden sich nach kurzem Umrühren farblose, prismatische Krystalle eines Ammoniaksalzes aus, welche in kaltem Wasser nicht sehr löslich sind. Die stark sauer reagirende Lösung des Salzes giebt mit Salzen der alkalischen Erden und Metalle entweder direkt oder nach Zusatz von Ammoniak Niederschläge. Die Analysen führen zu der Formel $8\text{MoO}_3 \cdot 2(\text{H}_2 \cdot \text{PO} \cdot \text{OH})_2(\text{NH}_4)_2\text{O} + 2 \text{aq}$. Für sich erhitzt, schmilzt es zu einer dunkelblauen Masse, wobei die unterphosphorige Säure unter Wasserzersetzung in Phosphorsäure übergeht. Die unterphosphorige Säure, welche in die Verbindung eingetreten ist, kann in saurer Lösung weder durch Brom, noch durch Permanganat oxydirt werden; selbst Salpetersäure wirkt unvollständig; zur Bestimmung derselben als Phosphorsäure muss die Verbindung in Natriumcarbonat gelöst und mit Brom versetzt werden. — Unterphosphorigwolframsaure Salze sind leicht zu erhalten durch Kochen eines sauren, wolframsauren Salzes mit einer starken Lösung von unterphosphoriger Säure. So erhält man ein Natronsalz als blaugelbe, gelatinöse Masse. Wird diese in kochendem Wasser gelöst und mit Bromkalium versetzt, so erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag, dessen Analyse zu der Formel 18WO_3 .

$6(\text{H}_2\text{PO} \cdot \text{OH}) \cdot 4\text{K}_2\text{O} + 7 \text{ aq}$ leitet, welche der Verfasser zerlegt in $2(6\text{WO}_3 \cdot 2[\text{H}_2\text{PO} \cdot \text{OH}]2\text{K}_2\text{O}) + 6\text{WO}_3 \cdot 2(\text{H}_2 \cdot \text{PO} \cdot \text{OH})_2\text{H}_2\text{O} + 5 \text{ aq}$. — Dimethylarsenige Säure giebt mit wolframsaurem Natron einen schönen, farblosen, krystallinischen Niederschlag. — Phosphorigmolybdänsäure Salze. Ein Ammoniumsalz wird erhalten, wenn eine Lösung von phosphoriger Säure mit einer Lösung von saurem Ammoniummolybdat gemischt wird. Es stellt sich als blassgelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag dar, der in kaltem Wasser nicht, in heissem nur wenig löslich ist. Dem Salze kommt wahrscheinlich die Formel $12\text{MoO}_3 \cdot 2[\text{H} \cdot \text{PO} \cdot (\text{OH})_2]2(\text{NH}_4)_2\text{O} + x \text{ aq}$ zu. Das Salz wird durch Kochen mit Chlorbaryum zersetzt, durch Kupfer- und Mangansulfat gelöst. — Vanadomolybdänsäure Salze entstehen, wenn Vanadinsäure mit molybdänsauren Alkalien behandelt wird, wobei die Farbe rasch gelb, durch Erhitzen orange bis tief orangeroth wird. 1) Säure mit 6 Atomen MoO_3 . Ammoniummetavanadat in Lösung nimmt beim Kochen Molybdänsäure auf; die stark saure Lösung scheidet beim Stehen ein citronengelbes Salz in oktaëdrischen Krystallen ab, welches die Zusammensetzung $6\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{O} + 5 \text{ aq}$ besitzt. — 2) Säure mit 8 Atomen MoO_3 . Wird das saure Ammoniummolybdat nach und nach mit Vanadinsäure versetzt, so wird die kochende Lösung rasch gelb und orange und liefert nach Zusatz einer verdünnten, warmen Lösung von Chlorbaryum nach kurzer Zeit einen reichlichen Absatz schön gelber, oktaëdrischer Krystalle, $8\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaO} + 8\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 28 \text{ aq}$. Dasselbe Salz entsteht, wenn das vorher beschriebene mit 6 Atomen MoO_3 mit Chlorbaryum versetzt wird. — 3) Säure mit 18 Atomen MoO_3 . Wird eine kochende Lösung von Ammoniummetavanadat mit Molybdänsäure gesättigt, so entsteht eine olivengrüne Lösung, die nach 24 Stunden blassgrüne, harte, tafelförmige Krystalle des Salzes $18\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8(\text{NH}_4)_2\text{O} + 15 \text{ aq}$ abscheidet; dasselbe wird durch Wasser zersetzt. — Enthält die Vanadinsäure das Oxyd VO_2 , so geht auch dieses in die Verbindung über, so dass eine neue Klasse zusammengesetzter Säuren entsteht. — Zur quantitativen Scheidung der Vanadin- und Molybdänsäure wird die Lösung der Verbindung mit einem Alkalicarbonat nahezu neutral gemacht (bei Gegenwart von Vanadiumdioxid muss dasselbe zuvor mit Salpetersäure oxydirt werden) und die beiden Säuren mit Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberoxyd gefällt und filtrirt. Das Einäschern des Filters und das Glühen und Schmelzen des Niederschlages unter Zusatz einer gewogenen Menge von Natriumwolframat geschieht wie in *diesen Berichten* XV, 353 beschrieben; man erhält so das Gesamtgewicht der Molybdän- und Vanadinoxyde. Zur Bestimmung der letzteren wird der Quecksilberniederschlag aus einer anderen Portion unter freiem Luftzutritt erhitzt, bis die Molybdänsäure verflüchtigt ist, oder

ein vanadiomolybdänsaures Alkali wird mit Ueberschuss von Ammoniak kurze Zeit gekocht und dann mit einem grossen Ueberschuss von gesättigter Chlorammoniumlösung durch Kochen auf ein geringes Volumen gebracht. Nach etwa 24 Stunden hat sich die Vanadinsäure als Ammoniummetavanadat in farblosen Krystallen abgeschieden und wird mit kaltgesättigter Salmiaklösung auf einem Asbestfilter gewaschen. Bei dieser Trennung müssen die Lösungen mit etwas Ammoniak stets alkalisch gehalten werden. — Vanadiowolframsaure Salze bilden sich unter denselben Umständen wie die Vanadiomolybdänsäuren. Dieselben sind gelb bis orangeroth, krystallisch, leicht löslich in Wasser und sehr beständig. Durch Kochen von wolframsaurem Ammoniak (12:5) mit Ammoniummetavanadat und Eindampfen wurde die Verbindung $5\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 11 \text{ aq}$ erhalten. — Durch Glühen von Ammoniummetavanadat mit Wolframsäure unter Luftzutritt, Lösen und Oxydiren mit Salpetersäure wurde eine krystallinische, gelbe Säure, $10\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 16 \text{ aq}$, dargestellt; aus der orangefarbigen Mutterlauge krystallisirte die Säure $18\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 30 \text{ aq}$. — Das von Rammelsberg in *diesen Berichten* I, 161 beschriebene Salz enthält nach des Verfassers Muthmaassung VO_2 neben V_2O_5 . — Zur Trennung der Vanadinsäure von der Wolframsäure wird die bei Scheidung der Vanadinsäure und Molybdänsäure beschriebene Methode angewendet, wobei es bisweilen vortheilhaft erscheint, Natronhydrat statt Ammoniak zu wählen oder das Vanadiowolframat mit einem Alkalicarbonat aufzuschliessen, oder man kocht die Verbindung mit starker Säure und leitet das durch die Vanadinsäure entstandene Chlor in Jodkaliumlösung. Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylen-glycol von J. Nemirovsky (*Journ. pr. Chem.* 28, 439. Vorl. Mittheilung.) Die Darstellung des Glycolcarbonats, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$, gelingt leicht, wenn man molekulare Mengen Glycol und flüssiges Chlorkohlenoxyd in geschlossener Röhre einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken lässt. Nach dem unter Abkühlung bewirkten Aufschmelzen des Rohrs entweicht Salzsäuregas. Bei der Destillation des Rückstandes steigt die Temperatur schnell auf 235° und das Destillat erstarrt in der Vorlage zu grossen, weissen Prismen. Das Glycolcarbonat siedet ohne Zersetzung bei 236° und schmilzt bei $38.5-39^\circ$. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether, leicht in heissem. Schotten.

Beiträge zur Chemie der Weinsäure und Citronensäure von B. Grosjean (*Chem. Soc.* 1883, (I), 331). Citronensäure verliert ihr Krystallwasser im Exsiccator über Schwefelsäure mit sehr ungleicher Geschwindigkeit; zuweilen ist sie schon am 15. Tag wasserfrei, zuweilen beginnt erst an diesem Tag eine erhebliche Abnahme und die Trockenheit ist erst nach 60 Tagen erreicht. — Der Werth der Citronen und andere Früchte ist nicht nach der Acidität, sondern nach der Menge des ausfällbaren Kalksalzes zu bestimmen, wenn auch beide Werthe in den meisten Fällen nahe übereinstimmen. — Weinsäure geht nicht nur beim Schmelzen, sondern schon beim Verdampfen einer Lösung auf dem Wasserbade zum Theil in Metaweinsäure über. Durch zweistündiges Kochen der verdünnten Lösung ist sie in Weinsäure zurückverwandelt. In der Kälte erfolgt die Wiederumwandlung einer wässrigen (mit einer Spur Phenol versetzten) Lösung erst im Verlauf mehrerer Monate. — In schwefelsäurehaltigem Wasser ist die Weinsäure weit weniger löslich als in reinem.

Schotten.

Einwirkung der Kohlensäure auf Zuckerkalklösungen von D. Loiseau (*Compt. rend.* 97, 1139). Leitet man Kohlensäure unter beständigem Umschütteln in eine Zuckerkalklösung, so bleibt zunächst, während das Gas absorbiert wird, die Flüssigkeit klar und schliesslich scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag ab, der neben kohlenurem Kalk Zucker und Kalk enthält.

Pinner.

Die elementare Zusammensetzung der Weizenstärke und die Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärkemehl von Ludwig Schulze (*Journ. pr. Chem.* 28, 311—338). Elementaranalysen und die Bestimmung der aus der Stärke bei Digestion mit reiner Salzsäure entstehenden Menge Traubenzucker (111.11 g Zucker aus 100 g Stärke) führen zu dem Resultat, dass der Stärke nicht die von Nägeli aufgestellte Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$, sondern die Formel $C_6H_{10}O_5$ zukommt. Die Zuckerbestimmungen wurden sowohl mit Fehling'scher Lösung, als nach der gravimetrischen Methode Allihns (*diese Berichte* XIII, 1761), als auch durch Polarisation gemacht. — Digerirt man Stärke vier Stunden lang unter Druck im Kochsalzbade mit 20 pCt. Essigsäure, so bilden sich nur Spuren von Traubenzucker, während die Stärke fast vollständig in das Dextrin- α von Bondonneau verwandelt wird (*diese Berichte* IX, 61 und 69), dessen spezifisches Drehungsvermögen $\alpha_j = 207.149^\circ$ ist und dessen 10 procentige Lösung (10 g in 100 ccm) das spezifische Gewicht 1.0362 besitzt. Bei längerem Erhitzen der Stärke mit Essigsäure geht das zuerst gebildete Dextrin allmählig in Traubenzucker über. (Vergl. auch Salomon *diese Berichte* XVI, 2509).

Schotten.

Untersuchung über die elementare Zusammensetzung einiger Holzsorten in Verbindung mit calorimetrischen Versuchen über

ihre **Verbrennungsfähigkeit** von E. Gottlieb (*Journ. pr. Chem.* 28, 385—421). Die Analyse ergab, dass die Trockensubstanz sämtlicher Holzsorten mehr Kohlenstoff enthält, als die Cellulose. Ueber die Menge von Stoffen, welche die Kohlenstoffmenge im Holze über die Zusammensetzung der reinen Cellulose erhöhen, einiges Licht zu verbreiten ist dem Verfasser nicht gelungen. Die Menge des Stickstoffs betrug nie über 0.1 pCt. entgegen der Behauptung von Chevaudier, welcher den Stickstoffgehalt der Hölzer über oder gegen 1 pCt. schätzt. Dulong berechnet die Wärmefähigkeit eines Brennstoffes nach der Annahme, dass die Verbrennungswärme einer Verbindung durch Addition der Verbrennungswärmen der Bestandtheile gefunden werde mit Abzug von soviel Wasserstoff, als mit dem Sauerstoff des Brennstoffs Wasser bilden würde. Bezüglich der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe Aethylen und Acetylen hat aber Thomsen dargethan, dass neben der berechneten Verbrennungswärme eine Wärmeentwicklung stattfindet und hat ferner den von Favre und Silbermann aufgestellten Satz bestätigt, dass die Verbrennungswärme der homologen Kohlenwasserstoffe um eine constante Grösse für jedes CH_2 wachse. Verfasser findet nun mittelst des eigens construirten und genau beschriebenen Calorimeters die Verbrennungswärme für 1 g Trockensubstanz

von Eichenholz (180jährig)	. . . = 4620	Calorien
» Hagebuche	= 4728	»
» Buche (60jährig).	= 4766	»
» Buche (100jährig)	= 4770	»
» Tanne (40jährig)	= 5035	»
» Esche	= 4711	»
» Buche (130jährig)	= 4785	»
» Birke	= 4771	»
» Fichte (40jährig).	= 5085	»

Nach der Formel Dulong's berechnet sich aber die Verbrennungswärme des 130jährigen Buchenholzes, die empirisch = 4785 gefunden wurde, nur zu 4139 Cal., die des Tannenholzes zu 4240 statt der gefundenen 5035. Wenn man annehmen will, dass der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff des Holzes vollständig zu Kohlensäure, der Wasserstoff mit dem zugeführten Sauerstoff verbrenne, so erhält man auch nur den Werth 4663 Cal. für die Buche und 4778 für die Tanne. Die Verbrennungswärme der reinen Cellulose fand der Verfasser = 4155 Cal. für 1 g. Berthelot fand 4142; v. Rechenberg 4452.— Die Verbrennungswärme einer Baumwollkohle, welche bei der Analyse 96.7—96.9 pCt. Kohlenstoff und 1.3—1.5 pCt. Wasserstoff ergab, ermittelte der Verfasser zu 8033 Cal. Favre und Silbermann geben als Verbrennungswärme des Kohlenstoffs 8080 Cal. an.

Schotten.

Ueber die Hydrazinverbindungen des Phenols und Anisols
 von Hermann Reisenegger (*Ann.* 221, 314—322). Verfasser hat nach der Methode von E. Fischer Hydrazine des Phenols darzustellen versucht, diese selbst zwar wegen ihrer Unbeständigkeit nicht zu isoliren vermocht, wohl aber Derivate davon erhalten können. So wurde die salzsaure Lösung von *o*-Amidophenol durch die berechnete Menge Natriumnitrit diazotirt, durch Eintragen der Lösung in Kaliumsulfatlösung das von Schmitt und Glutz (*diese Berichte* II, 51) bereits kurz beschriebene diazophenolsulfosaure Kalium, $C_6H_4(OH).N_2.SO_3K$, abgeschieden und dieses Salz mit Zinkstaub und etwas Essigsäure in hydrazinphenolsulfosaures Kalium, $C_6H_4(OH).N_2H_2.SO_3K$, reducirt. Letzteres Salz bildet weisse Blättchen, die namentlich in feuchtem Zustande durch Oxydation sich intensiv roth färben, leicht in Wasser sich lösen, Fehling'sche Lösung reduciren, in Salzsäure mit rother Farbe löslich sind, daraus aber nicht durch kohlen-saures Kali isolirt werden können. — Das aus *p*-Amidophenol in ganz gleicher Weise durch Ueberführen desselben in *p*-diazophenolsulfosaures Kali und Reduktion des Letzteren dargestellte *p*-hydrazinphenolsulfosaure Kali gleicht in seinen Eigenschaften völlig der vorhergehenden Verbindung. — Etwas beständiger ist die aus *o*-Amidoanisol darstellbare Hydrazinverbindung. Das Amidoanisol wurde ebenfalls vorsichtig diazotirt und durch Natriumsulfat das *o*-diazooanisolsulfosaure Natrium, $C_6H_4(OCH_3).N_2SO_3Na + H_2O$, in gelben Blättchen abgeschieden und dieses mit Zinkstaub und etwas Essigsäure reducirt. Das *o*-hydrazinanisolsulfosaure Natrium, $C_6H_4(OCH_3).N_2H_2.SO_3Na + H_2O$, bildet farblose Blättchen; das durch starke Salzsäure daraus darstellbare Chlorhydrat, $C_6H_4(OCH_3).N_2H_3.HCl$, feine, an der Luft schnell sich bräunende Nadeln, die sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol sich lösen. Das freie Hydrazin wird aus dem gereinigten Chlorhydrat durch concentrirte Kalilauge und Aufnehmen des abgeschiedenen Oels in absolutem Aether gewonnen und krystallisirt aus Ligroin in weissen, sich rasch bräunenden Nadeln, die bei 43° schmelzen und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. sind. Durch salpetrige Säure scheint es in Diazoanisolid, $C_6H_4(OCH_3).N_3$, überzugehen. Sein Sulfat bildet weisse, beständige Nadeln, sein Oxalat, $[C_6H_4(OCH_3)N_2H_3]_2.C_2H_2O_4$, glänzende, bei 160° sich zersetzende Blättchen, sein Pikrat gelbe, verpuffende Blättchen, seine Acetylverbindung, $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2.C_2H_3O$, weisse, bei 125° schmelzende Nadeln. Mit Aethylisocyanat liefert das Hydrazin den Hydrazinanisoläthylharnstoff, $C_6H_4(OCH_3).N_2H_2.CO.NHC_2H_5$, in feinen, bei 110° schmelzenden Nadeln. Pinner.

Ueber Trichlorechinonchlorimid, Tri- und Tetrachlorechinon
 von M. Andresen (*Journ. pr. Chem.* 28, 422—436). Bei der Ein-

wirkung von Anilin auf Trichlorchinon entsteht, wie der Verfasser früher (*diese Berichte* XV, 82) angab, Dichlorchinondianilid; nicht, wie Schultz und Knapp (*Ann.* 210, 181) angeben, Monochlorchinondianilid. Dasselbe Dichlorchinondianilid entsteht aus Tetrachlorchinon und Anilin und auch aus Trichlorchinonchlorimid und Anilin. Aus letzteren beiden Körpern entsteht aber daneben, und zwar besonders reichlich, wenn 5 Moleküle Anilin auf ein Molekül Trichlorchinonchlorimid wirken, Monochlordianilidophenylchinonimid, $C_{24}H_{17}ClN_3O$. Dasselbe ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, es krystallisirt in langen Nadeln, die bei 195° schmelzen. Salpetrige Säure verwandelt es in alkoholischer Lösung in eine Nitroverbindung, die in grünen Blättchen krystallisirt, aber von nitritfreiem Alkohol leicht wieder in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt wird. Durch wässrige Alkalien wird die Monochlorverbindung selbst nicht beim Kochen angegriffen; setzt man aber Alkohol hinzu, so tritt Natrium in die Verbindung ein. Die in rothen Nadeln abgeschiedene Dinatriumverbindung wird durch Uebergiessen mit Alkohol in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt. Beim Erwärmen mit alkoholhaltiger starker Salzsäure wird das Monochlordianilidophenylchinonimid unter Abspaltung von Anilin in ein Monochlorchinondianilid verwandelt, welches von demjenigen von Schultz und Knapp verschieden ist. — Behandelt man Chinonchlorimid oder Trichlorchinonchlorimid in Benzollösung mit trockner Salzsäure, so scheiden sich unter Entbindung von Chlor, welches mit dem Benzol zusammentritt, die salzsauren Salze von Chinon- resp. Trichlorchinonimid aus. Dieselben lassen sich aber nicht vollkommen rein darstellen, da sie mit Wasser äusserst leicht in Chinone und Salmiak zerfallen. Durch wässrige Salzsäure wird Trichlorchinonchlorimid in Trichlorchinon, Salmiak und Chlor verwandelt. Daneben entsteht wenig Tetrachlorchinon. Bromwasserstoffsäure wirkt ganz analog unter Bildung von Trichlorchinon, Salmiak, Brom und wenig Bromtrichlorchinon.

Schotten.

Dijodchinon und Dijodchinonchlorimid von R. Seifert, vorläufige Mittheilung (*Journ. pr. Chem.* 28, 437). Das durch Reduktion von Dijod-*p*-nitrophenol (Körner, *Ztschr. f. Chem.* 1868, 324) mittels Zinn und Salsäure gewonnene salzsaure Dijod-*p*-amidophenol (Schmp. 221.5°) zerfällt schon mit Wasser in Salzsäure und die freie Base. In schwach saurer Lösung mit Chlorkalklösung behandelt geht es in Dijodchinonchlorimid (Schmp. 123°) über. Letzteres wird durch Dimethylanilin in Dijodchinondimethylanilenimid verwandelt (vergl. das analoge gechlorte Produkt *diese Berichte* XV, 83). Chromsaures Kali oxydirt das Dijodamidophenol in schwefelsaurer Lösung zu Dijodchinon, welches aus kochendem

Ligroin in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirt (Schmp. 178°). Durch Kochen mit Zinnchlorür wird das Dijodchinon in das aus heissem Wasser in langen weissen, bei 145° schmelzenden Nadeln krystallisirende Dijodhydrochinon übergeführt. Eisenchlorid verwandelt das letztere wieder in Dijodchinon.

Schotten.

Ueber Amidothiosulfonsäuren von H. Limpricht, 1) Ueber die *p*-Amidotoluol-*o*-thiosulfonsäure von A. Heffter (*Ann.* 221, 345—359). Paranitrotoluol-*o*-sulfonsäurechlorid wurde unter guter Kühlung in concentrirtes Schwefelammonium eingetragen, die Flüssigkeit eingedampft, der abgeschiedene Schwefel entfernt und mit Essigsäure die schwer lösliche Amidotoluolthiosulfonsäure, $C_7H_6(NH_2)SO_2SH$, gefällt. Dieselbe bildet gelbliche Prismen, ist schwer in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich und wird durch Mineralsäuren schon in der Kälte, durch Wasser bei längerem Kochen unter Schwefelabscheidung zersetzt. Das Baryumsalz ($2H_2O$) bildet sehr leicht lösliche Prismen, das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, das Quecksilbersalz ein krystallinischer, das Bleisalz ein amorpher, das Kupfersalz ein grüner krystallinischer Niederschlag. Durch Natriumamalgam wird die Thiosulfonsäure in Amidotoluolsulfinsäure, $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_2H$, übergeführt. Letztere krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt noch nicht bei 240° und ist fast unlöslich in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Das wasserfreie Kaliumsalz bildet mikroskopische Prismen, das Baryumsalz ist sehr zerfliesslich. Durch Bromwasser wird die Sulfinsäure zu Sulfonsäuren oxydirt, durch Zinn und Salzsäure nicht verändert, wahrscheinlich weil sie vorher durch die Einwirkung der Säure in sog. Toluolsulfamin übergeht, durch salpetrige Säure in eine Diazverbindung übergeführt, endlich in bromwasserstoffsaurer Lösung durch salpetrige Säure in *p*-Bromtoluol-*o*-sulfonsäure, deren Baryumsalz analysirt wurde, verwandelt. Die erwähnte Diazverbindung liefert bei der Zersetzung mit Alkohol Oxäthyltoluolsulfonsäure, deren Baryumsalz, $[C_7H_6(O C_2H_5)SO_3]_2 Ba + 3.5H_2O$, in leicht löslichen, glänzenden Tafeln krystallisirt, deren Kaliumsalz wasserfrei ist und deren Amid, $C_7H_6(O C_2H_5)SO_2NH_2$, weisse, bei 136° schmelzende Tafeln bildet. Bei der Zersetzung mit Methylalkohol liefert die Diazverbindung Oxymethyltoluolsulfonsäure, $C_7H_6(OCH_3)SO_3H$, deren Kalium- und Baryumsalz leicht löslich und wasserfrei sind, deren Chlorür ein gelbes Oel ist und deren Amid bei 150° schmelzende Prismen bildet.

Durch Säuren wird die Amidotoluolsulfinsäure in eine isomere basische Verbindung, welche auch durch Einwirkung von Säuren auf die Amidothiosäure entsteht und Toluolsulfamin, $C_7H_6SO_2HNH_2$, genannt worden ist, verwandelt. Das aus der sauren Lösung durch

Ammoniak gefällte Toluolsulfamin ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 132° . Das Chlorhydrat, $C_7H_6SO_2H \cdot NH_2 \cdot HCl$, bildet kurze, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen, das Sulfat schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Warzen, das Bromhydrat sternförmig gruppirte, leicht lösliche Prismen, das Nitrat, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Durch gelbes Schwefelammonium wird das Toluolsulfamin in die Amidotoluolthiosulfonsäure, durch Natriumamalgam in die Amidotoluolsulfinsäure zurückverwandelt.

2) Ueber die *o*-Amidotoluol-*p*-thiosulfonsäure von W. Paysan (*Ann.* 221, 360—364). Genau wie oben beschrieben, wurde diese Säure aus dem Chlorür der *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure dargestellt. Sie bildet bei 115° sich zersetzende Prismen; ihre Salze mit den Alkalien und den alkalischen Erden sind sehr leicht löslich. Die mittelst Natriumamalgam aus ihr gewonnene Amidotoluolsulfinsäure, $C_7H_6NH_2 \cdot SO_2H$, bildet grosse, bei 160° sich zersetzende Tafeln, ihr wasserfreies Kaliumsalz äusserst leicht lösliche Nadeln, ihr Baryumsalz, $(2H_2O)$, rhombische Tafeln, ihr Silbersalz schwer lösliche Nadeln. Durch gelbes Schwefelammonium wird sie in die Thiosulfonsäure zurückverwandelt, durch Salzsäure beim Kochen in Toluolsulfamin übergeführt. Durch salpetrige Säure geht sie in eine Diazverbindung über, welche beim Kochen mit Alkohol unter starker Harzbildung Oxäthyltoluolsulfonsäure, $C_7H_6(O C_2H_5)S O_3H$, liefert, deren Baryumsalz mit $2H_2O$ in Nadeln oder Tafeln krystallisirt. — Das Toluolsulfamin scheidet sich als weisses Harz ab und krystallisirt aus Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in bei 175° schmelzenden Nadelsternen. Das Chlorhydrat bildet feine, zu Warzen vereinigte Nadeln. Das Bromhydrat und das Sulfat sind schwer löslich.

Pinner.

Ueber Carbodiphenyloxyd und Oxydiphenylenketon und deren Derivate von R. Richter (*Journ. pr. Chem.* 28, 273—309). Das durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Phosphorsäurephenyläther und salicylsauren Natrons dargestellte Carbodiphenyloxyd, $C_{13}H_8O_2$, Schmelzpunkt $173—174^{\circ}$ (siehe die vorletzte Mittheilung: *diese Berichte* XIV, 994) wird durch fortgesetztes Schmelzen mit Kali in Phenol und Salicylsäure gespalten. Unterbricht man aber die Operation, wenn die Schmelze einen bräunlichen Brei bildet, so hat sich unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser Carbonyldioxydiphenyl gebildet. Dasselbe scheidet sich aus Lignoïn in rhombischen oder monoklinen, bei 59.5° schmelzenden Prismen aus. In Aether, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich. Metalle ersetzen darin 1 Atom Wasserstoff unter Bildung krystallisirter Salze; Alkohol- und Säureradikale ersetzen 2 Atome Wasserstoff. Der Monomethyläther schmilzt bei 69° , der

Dimethyläther bei 98°, die Diacetylverbindung bei 83°, die Dibenzoylverbindung bei 104°. Carbonyldioxydiphenyl ist keine Carbonsäure wie Merz und Weith (*diese Berichte* XIV, 193) annehmen. Beim Erhitzen mit Natronlauge oder verdünnter Salpetersäure geht es wieder in Carbonyldiphenyloxyd über. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt zerfällt es in Phenol und Kohlensäure, mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 160° erhitzt wird es, wie das Diphenyloxyd, zu Methyldiphenyloxyd reducirt. In derselben Reaktion entsteht daneben die Aetherphosphorsäure, $C_{13}H_9O \cdot PO \cdot (OH)_2$, welche sich auch beim Erwärmen von Chlorphosphor mit einer Lösung von Methyldiphenyloxyd in Phosphoroxychlorid bildet. Mit Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie feine, glänzende Nadeln, schwer löslich in Wasser und Aether, Schmelzpunkt 255°. Verdünnte Salpetersäure spaltet sie in Phosphorsäure und Carbonyldiphenyloxyd, rauchende Salpetersäure und rauchende Salzsäure wirken auch bei hoher Temperatur nicht auf dieselbe ein. Natriumamalgam verwandelt das Carbonyldiphenyloxyd in den Körper $C_{26}H_{18}O_3$, welcher durch Chromsäure in das Keton zurückverwandelt wird, mit Essigsäureanhydrid auf 170° erhitzt in Methyldiphenyloxyd und das Keton gespalten wird. Durch Bromsäure in Eisessiglösung und durch Kaliumpermanganat wird das Keton zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Mit Brom bildet das Carbonyldiphenyloxyd schon in der Kälte ein Dibromderivat, Schmelzpunkt 210°; mit rauchender Salpetersäure in der Hitze zwei isomere Dinitroderivate, deren eines (Schmp. 150°) in Benzol und Alkohol leicht, das andere (Schmp. 260°) schwer löslich ist. — Dem in der vorläufigen Mittheilung über das Oxydiphenylenketon (Schmp. 91°) Gesagten ist hinzuzufügen, dass dasselbe bei der Destillation über Zinkstaub in einen in Natronlauge löslichen Körper und in Diphenyl verwandelt wird. Durch Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid wird es auch bei hoher Temperatur nicht verändert. Rauchende Salpetersäure löst es unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von $C_{12}H_7NO_4$, Schmp. 224°. Bei weiterer Einwirkung entsteht ein Dinitroprodukt. Brom in Gegenwart von Wasser erzeugt Monobromoxydiphenylenketon, Schmp. 193°; concentrirte Schwefelsäure eine Disulfosäure. — Auf neutrales salicylsaures Kali wirkt Phosphoroxychlorid anders, als auf das Natronsalz. Die Einwirkungsprodukte des Phosphoroxychlorids auf salicylsaures Kali, meta- und paraoxybenzoësaures Natron sollen erst noch näher untersucht werden.

Als Nebenprodukte der Darstellung von Carbonyldiphenyloxyd aus phosphorsaurem Phenyl und salicylsaurem Natron entstehen Phenylbenzoësäure, Schmp. 110—111°, Diphenyloxyd und wahrscheinlich Diphenyloxyd.

Schotten.

Ueber Ferro-Ferricyanstrychnin und ein Oxystrychnin von H. Beckurts (*Pharm. Centralh.* 1881, 325). Strychninsalze geben in wässriger Lösung mit Ferro- und Ferricyankalium in kaltem Wasser schwer lösliche Niederschläge von den ferro- und ferricyanwasserstoffsäuren Salzen dieser Base. Ferrocyanwasserstoffsäures Strychnin bildet weisse Nadeln, welche an der Luft rasch in das gelbe ferricyanwasserstoffsäure Strychnin übergehen. Dabei entsteht aber gleichzeitig ein Oxystrychnin, welches dem Ferricyanstrychnin durch Weingeist entzogen werden kann. Dieses Oxystrychnin kann noch bequemer durch Einwirkung von Brom auf Ferrocyanstrychnin dargestellt werden. Es ist eine in Weingeist lösliche, daraus in aus feinen Nadeln bestehenden Krusten krystallisirende Substanz, deren salzsaures Salz die Zusammensetzung: $C_{21}H_{22}N_2O_3$, HCl hat. Mit der weiteren Untersuchung der Base ist der Verfasser beschäftigt. Will.

Ueber Caffeïn, Xanthin und Guanin von Emil Fischer und Ludwig Reese (*Ann.* 221, 336—344). Statt des Bromcaffeïns benutzen die Verfasser das Chlorcaffeïn als Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Caffeïnderivate. Sie erhalten das Chlorcaffeïn durch Einleiten eines kräftigen Stroms völlig trockenen Chlors in eine heisse Lösung von wohlgetrocknetem Caffeïn in Chloroform, bis die Salzsäureentwicklung aufhört. Das aus Chlorcaffeïn dargestellte, bereits früher beschriebene Diäthoxyhydrocaffeïn wird durch Jodwasserstoffsäure zu Hydroxycaffeïn reducirt, durch Phosphoroxchlorid in eine beim starken Abkühlen in schönen Krystallen sich abscheidende, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Verbindung, $C_{10}H_{15}ClN_4O_4$, wahrscheinlich durch Austausch eines Oxäthyls gegen Chlor entstanden, übergeführt. Letztere Verbindung löst sich in Alkohol unter Rückbildung von Diäthoxyhydroxycaffeïn und wird durch Wasser völlig unter Bildung von Dimethylalloxan zersetzt. — Die Amalinsäure wird bei Gegenwart von Wasser sehr leicht durch Chlor zu Dimethylalloxan oxydirt. Bei der trockenen Destillation der Amalinsäure entsteht unter anderen Produkten und neben stechend riechenden Dämpfen, wahrscheinlich Cyansäure oder deren Aether, eine in Wasser schwer lösliche Substanz, $C_{12}H_{14}N_4O_6$, welche leicht in Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Aether und leicht in Alkalien löslich ist, bei 260° unter Braunfärbung schmilzt, bei derselben Temperatur sublimirt und bei stärkerer Hitze zum Theil unzersetzt siedet. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze und liefert beim Abdampfen mit Salpetersäure Dimethylalloxan. Sie wird als Desoxy-amalinsäure bezeichnet.

Versuche, aus dem Blei- oder Silbersalz des Guanins mittelst Jodmethyl Methyläther des Guanins zu gewinnen, gaben negative Resultate. Trockenes Brom liefert mit Guanin ein Bromguanin,

$C_5H_4BrN_5O$, ein beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich zersetzendes Krystallpulver, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Wasser, dessen Chlorhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Salzsäure verliert. Dieses Bromguanin löst sich in Alkalien und Ammoniak und liefert in ammoniakalischer Lösung mit Silber- und Bleisalzen krystallinische Niederschläge. Das so gewonnene Blei- oder Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl anscheinend den Methyläther in geringer Menge, daneben aber Bromcaffein. Durch salpetrige Säure wird Bromcaffein in Bromxanthin, $C_5H_3BrN_4O_2$, welches auch durch Bromiren des Xanthins erhalten werden kann, übergeführt. Es gleicht dem Bromguanin.

Pinner.

Ueber Methylarbutin, Benzylarbutin und Benzylidioxybenzole von Hugo Schiff und G. Pellizzari (*Ann.* 221, 365—379). Um das neben Arbutin natürlich vorkommende Methylarbutin mit dem auf synthetischem Wege methylylirten Arbutin vergleichen zu können, haben die Verfasser das aus einem Gemisch von Arbutin und Methylarbutin bestehende natürliche Glycosid dadurch zu trennen gesucht, dass sie es mittelst alkoholischer Kalilauge und Benzylbromid benzyllylirten, aus der auf ein kleines Volumen abgedampften Lösung das Benzylarbutin durch Wasser fällten und aus der eingedampften Mutterlauge das Methylarbutin durch absoluten Alkohol auszogen. Es zeigte sich vollkommen identisch mit dem aus Arbutin dargestellten Methylarbutin. — Das Benzylarbutin, $C_6H_4(O C_7H_7)(O C_6H_{11}O_5)$ krystallisirt mit $1H_2O$ in farblosen Nadeln, ist bei 23° in 530 Theilen Wasser löslich, weit leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wird beim Erwärmen wasserfrei und schmilzt dann bei 161° . Durch verdünnte Säuren wird es sehr leicht in Zucker und Benzylhydrochinon, $C_6H_4(OH).(O C_7H_7)$, gespalten. Letzteres bildet silberglänzende Schuppen, ist sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol u. s. w. löslich, schmilzt bei $122-122.5^{\circ}$ und kann auch aus Hydrochinon und Benzylbromid dargestellt werden. Nach diesem Verfahren erhält man jedoch hauptsächlich Dibenzylhydrochinon, $C_6H_4(O C_7H_7)_2$, welches in kaltem Alkohol schwerer löslich ist und bei 130° schmelzende Tafeln bildet. — Durch Einwirkung farbloser concentrirter Salpetersäure erhält man aus Benzylarbutin Mononitrobenzylarbutin, $C_{19}H_{21}(NO_2)O_7$, in hellgelben, bei $142-143^{\circ}$ unter anfängender Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Benzylnitrohydrochinon in gelben, bei $156-158^{\circ}$ unter völliger Zersetzung schmelzenden Nadeln liefert. Dasselbe liefert ein in zinnoberrothen Blättern krystallisirendes Ammoniumsalz und ein in scharlachrothen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz. Dagegen erhält man bei gleicher Nitrirung des Benzyl-

hydrochinons selbst Benzyl-dinitrohydrochinon, welches bei 137° unzersetzt schmilzt, ein in zinnoberrothen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz, (1 H₂O), und zwei Ammoniumsalze giebt, von denen das eine mit 1NH₃ blutroth ist und umkrystallisirt werden kann, das andere mit 2NH₃ ziegelroth ist und nur in einer Ammoniakatmosphäre beständig ist. — Das Dibenzylhydrochinon liefert bei gleicher Nitri- rung wieder ein Mononitroprodukt in langen, bei 83° schmelzen- den Nadeln, die keine Metallverbindungen geben. Verfasser glauben daraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Nitrogruppe zum Oxy- benzyl in der Meta-, zum Hydroxyl in der Orthostellung sich befinde.

Ferner wurden noch Resorcin und Brenzcatechin in gleicher Weise wie Hydrochinon benzylirt. Vom Resorcin wurde in reinem Zustande nur das Dibenzylresorcin, C₆H₄(O C₇H₇)₂, in farblosen, bei 76° schmelzenden Tafeln gewonnen. Das Monobenzylresorcin konnte nur in amorphem Zustande erhalten werden. Von Brenzcatechin wurde das Dibenzylderivat in gelblichen, bei 61° schmelzenden Nadeln, das Monobenzylderivat als eine mit Wasserdampf flüchtige Flüssig- keit erhalten.

Pinner.

Vorläufige Notiz über das Hopfenöl aus käuflichem Lupulin von J. Ossipoff (*Journ. pr. Chem.* 28, 447). Durch diese Notiz will sich der Verfasser die Untersuchung des Hopfenöls reserviren, welches nach den Angaben von Personne ein Gemisch eines Terpens, C₁₀H₁₆, und einer Sauerstoffverbindung, C₁₀H₁₆O, ist. Auf das durch Destil- lation des Lupulins mit Wasser gewonnene, mit kohlen-saurem Kali, Natriumbisulfid und Chlorcalcium gereinigte Oel hat der Verfasser Brom, Schwefelsäure, Chromsäure und Natrium einwirken lassen und hofft über die Produkte demnächst berichten zu können. Schotten.

Analytische Chemie.

Anwendung des Phenolphthaleins als Indicator von H. Beckurts (*Pharm. Centralh.* 1883, 333). So empfindlich das Phenol- phtalein gegen die sogenannten fixen Basen ist, so wenig präcis reagirt dasselbe gegen Ammoniak. Bei der Titration einer Säure mit Am- moniak und umgekehrt ist der Uebergang von roth in farblos kein plötzlicher, und wenn Ammoniakflüssigkeit, welche mit Phenolphthalein versetzt ist, mit einer Säure allmählich neutralisirt wird, so ist die letzte Färbung verschwunden, ehe die Flüssigkeit die alkalische Re-

aktion verloren hat, wie sich durch Lakmus nachweisen lässt. Sonach ist Phenolphthaleïn zur Titration des Liquor ammonii caustici als Indicator nicht brauchbar.

Zur Anwendung des Phenacetolins als Indicator in der Alkalimetrie macht der Verfasser einige Mittheilungen, welche die Angaben von G. Lunge (*diese Berichte* XIV, 2603) bestätigen und nach welchen das Phenacetolin auch zur Titration von Ammoniak verwandt werden kann.

Will.

Die Stickstoffbestimmung nach der Natronkalkmethode unter Anwendung von einer eisernen Verbrennungsröhre von Paul Wagner (*Chem. Zeit.* 7, 1475). Verfasser beschreibt die Vorzüge der Verbrennung in schmiedeiserner Röhre im Wasserstoffstrom.

Schertel.

Volumetrische Bestimmung der gebundenen salpetrigen Säure von Leonard P. Kinnicut und John U. Nef (*Amer. chem. Journ.* 5, 388). Die Verfasser lösen das Nitrit in Wasser und säuren erst dann mit Schwefelsäure an, wenn Permanganatlösung Rothfärbung bewirkt hat. Dann wird Ueberschuss von Permanganat zugegeben und derselbe zurücktitrirt, nachdem die Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark angesäuert worden ist.

Schertel.

Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure von Wildt (*Chem. Zeit.* 7, 1476). Verfasser beschreibt einen einfachen Apparat, welcher eine leichte Ausführung des Schlösing'schen Verfahrens mit sehr befriedigenden Resultaten gestattet. Der Zeichnung wegen muss auf das Original verwiesen werden.

Schertel.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat und den Einfluss gewisser Reagentien, welche bei der Trennung der Säure von den Basen verwendet werden von David Lindo (*Chem. News* 48, 217—221, 230—231, 239—243). Aus den zahlreichen in breitester Ausführung wiedergegebenen Versuchen mag erwähnenswerth sein, dass Ammoniumchlorid — Oxalat und Citrat — einen merklich lösenden Einfluss auf Magnesiumammoniumphosphat üben, welcher aber durch einen grösseren Ueberschuss von Magnesiummischung grösstentheils oder gänzlich aufgehoben wird.

Schertel.

Titrirung des Mangans durch übermangansaures Kali von C. Meincke (*Repert. anal. Chem.* 1883, 337). Die mit Zinkoxyd neutralisirte Manganchlorürlösung wird sammt Niederschlag zu einer Lösung von 25—30 g Zinksulfat, welche bereits mit einer abgemessenen, für die zu bestimmende Manganmenge mehr als ausreichende Permanganatlösung versetzt ist, in einen 500 ccm Kolben

in einzelnen Portionen eingegossen, der Kolben zur Marke gefüllt und ein aliquoter Theil der Flüssigkeit durch ein Asbestfilter filtrirt. Die Bestimmung des Permanganatüberschusses führt Verfasser nach der Methode Kessler's durch Antimonchlorürlösung aus. Schertel.

Ueber die Anwendung eines mit Bromdämpfen geschwängerten Luftstroms zur Fällung des Mangans von N. Wolff (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 520—522). Zur Analyse manganhaltiger Eisenerze wird empfohlen, für die Fällung des Eisens anstatt essigsauren Natrons, essigsaures Ammoniak anzuwenden, und dann das Mangan aus dem stark ammoniakalischen Filtrat durch Brom zu fällen. Man erhält so einen von fixem Alkali freien Manganniederschlag, der nach dem Glühen als Manganoxyduloxyd gewogen werden kann. Anstatt flüssigen Broms wendet der Verfasser einen mit Brom geschwängerten Luftstrom an. Ueber dabei zu beobachtende Vorsichtsmaassregeln siehe das Original. Will.

Ueber qualitative und quantitative Trennung des Wismuths vom Kupfer von J. Löwe (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 495). Bei Gegenwart von Glycerin werden Kupfer- und Wismuthsalze durch Natronlauge gefällt, die Niederschläge aber in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst. Aus dieser Lösung wird durch Traubenzucker in der Kälte das Kupfer in einigen Stunden vollständig als Oxydul abgeschieden, während die alkalische Wismuthlösung keine Veränderung erleidet. Auf dieses Verhalten gründet der Verfasser eine Methode zur quantitativen Trennung von Kupfer und Wismuth. Will.

Auffindung und Bestimmung von Zink und Blei in Eisenmineralien von A. Deros (*Compt. rend.* 97, 1068). Die eingehend beschriebene Methode beruht darauf, dass man die salzsaure Lösung des Minerals mit überschüssigem Ammoniak versetzt, der Elektrolyse unterwirft und das an einem als negativer Pol dienenden kleinen Platinspatel niedergeschlagene Zink untersucht. Beim Blei wird das Mineral mit Salzsäure behandelt, durch ein Stückchen Cadmium das Blei niedergeschlagen und dann in Salpetersäure gelöst und elektrolitisch gefällt. Pinner.

Analyse eines neuen Bleiminerals von A. Sjögren (*Geolog. fören. förhandl.* VI, 12). Verfasser hat das von Nordenskjöld in der Långbansgrube gefundene neue Bleimineral Ganomatit analysirt und die Zusammensetzung $2\left\{\begin{matrix} \text{PbO} \\ \text{CaO} \end{matrix}\right\} (\text{SiO}_2)_2$ gefunden. Hjelt

Untersuchung von Blutflecken auf Kleidern, welche gewaschen worden sind von C. Husson (*Compt. rend.* 97, 955). Verfasser schlägt vor, die verdächtigen Stellen eines gewaschenen Stoffes auf

Seife zu untersuchen, da Blutflecke vollständig nur unter Anwendung von Seife völlig entfernt werden können, und beschreibt die Methode dieser Untersuchung ausführlich.

Pinner.

Die Alkoholbestimmung bei Bieruntersuchungen nach der halymetrischen Methode von Kleinert (*Ztschr. anal. Chem.* 22, 505—512). Nach der halymetrischen Methode beruht die quantitative Bestimmung der wesentlichen Bestandtheile des Bieres — Alkohol, Extrakt, Kohlensäure und Wasser — hauptsächlich auf der Eigenschaft des Kochsalzes, sich bei jeder Temperatur zwischen 0—100° in einer gleich grossen Menge reinen Wassers aufzulösen. Verfasser hält auf Grund seiner Versuche die halymetrische Methode für unzuverlässig, besonders wenn man berücksichtigt, wie sehr die zu ermittelnden Zahlenwerthe ausserdem noch von der Beschaffenheit des zum Schütteln verwendeten Kochsalzes, von seinem Korn und Trockenheitszustande abhängig sind und welche Schwierigkeiten das Ablesen der ungelösten Salzmenge im Halymeter zuweilen bereitet. Die Methode hat einen mehr historischen, als praktischen Werth.

Proskauer.

Bestimmung der Essigsäure im Wein durch Destillation mit Wasserdämpfen von B. Landmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 516—519). Man treibt durch 50 ccm Wein, dem zur Vermeidung des blasigen Aufschäumens eine Messerspitze voll Tanninpulver zugesetzt worden ist, einen Strom von Wasserdampf, und condensirt durch einen Liebig'schen Kühler die Destillationsprodukte. Der Wein selbst wird durch eine Flamme auf seiner Siedetemperatur erhalten. Sobald 200 ccm Flüssigkeit übergangen sind, wird dieselbe in gewöhnlicher Weise als Essigsäure titrirt. Der vom Verfasser angewandte Apparat ist im Wesentlichen der nämliche, den man beim Destilliren mittelst Wasserdämpfen benutzt.

Proskauer.

Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Bier von Eugen Borgmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 532—534). Verfasser bestimmte in 22 verschiedenen Bieren den Alkoholgehalt mittelst Destillation und den Glyceringehalt nach der Methode, welche er für Süssweine beschrieben hatte (*diese Berichte* XVI, 1217). Obwohl das gewonnene Glycerin nicht vollkommen rein ist, so kann man bei Anwendung einer und derselben Untersuchungsmethode immerhin vergleichbare Resultate erzielen, die zu gewissen Schlussfolgerungen berechtigen. Das angewandte Verfahren ergab bei einem und demselben Bier nur Differenzen von $\pm 0,01$ — $0,015$ pCt. — Verfasser bemerkt hierbei, dass man bei der Glycerinbestimmung nach der von Neubauer und ihm angegebenen Methode (*diese Berichte* XI, 2139) nur dann richtige und übereinstimmende Resultat erlangt, wenn der alkoholische Auszug der mit Kalk eingedampften Flüssigkeit

mit heissem 96procentigen Alkohol geschieht, und ist auch später der absolute Alkohol zuerst und dann erst der Aether, nicht aber direkt ein Gemisch von 1 Theil absoluten Alkohol und $1\frac{1}{2}$ Theilen Aether zuzusetzen.

Das gegenseitige Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin schwankt in nicht sehr weiten Grenzen:

	Alkohol	Glycerin
Maximum	100	5.497 pCt.
Minimum	100	4.140 »
Mittel aus obigen Bieren	100	4.803 »

Ogleich drei vom Verfasser untersuchte englische Biere einen bedeutend höheren Alkoholgehalt, als unsere einheimischen Biere besaßen, wich doch das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin von dem bei unseren Bieren gefundenen nicht ab.

Proskauer.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

H. Niewerth in Hannover. Darstellung von Aetzstrontian bezw. Strontianhydrat aus schwefelsaurem Strontian. (D. P. 24508 vom 7. November 1882.) Coelestin wird mit äquivalenten Mengen Kohle und Brauneisenstein gemengt und geglüht und das Glühprodukt mit Wasser ausgelaugt. Es entstehen Strontianhydrat und Schwefeleisen. Coelestin und Kohle können zunächst allein geglüht werden, das Glühprodukt wird dann ausgelaugt und die Lauge mit Eisenoxyd behandelt.

Oder man glüht zunächst Strontianit mit Kohle, dann das gebildete Schwefelstrontium nochmals mit Eisenoxyd und laugt dann aus. Endprodukte sind in allen drei Fällen Strontianhydrat und Schwefeleisen. An Stelle von Eisenoxyd soll auch Bleioxyd oder ein anderes Metalloxyd verwendbar sein.

Karl Stuckenberg in Dessau. Neuerungen an dem unter No. 15385 patentirten Verfahren zur Darstellung von Strontianzucker aus Melassen und Syrupen. (D. P. 25218 vom 16. Mai 1883.) Zur Fällung des Zuckers aus der Melasse verwendet man auf 1 Molekül Zucker anstatt 3 nur 2 Moleküle Strontian und 1 Molekül des billigeren Natron- oder Kalihydrats. Es scheidet sich