

Versuche, welche die HH. Merz und Weith veranlasst haben, zeigen, dass eine directe Ueberführung der einwerthigen Phenole in die entsprechenden Aether möglich ist, so liefert gewöhnliches Phenol, wenn es mit überschüssigem Chlorzink auf 350—400° erhitzt wird, Diphenyloxyd.

Es soll in ähnlicher Weise die Darstellung auch anderer solcher Aether, sowie überhaupt die Einführung von Phenolresten in aromatische Substanzen probirt werden.

Da manche aromatische Nitrohalogenkohlenwasserstoffe grosses Reactionsvermögen aufweisen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sie auch mit dem Natracetessigäther wechselwirken werden. Dabei kämen nun, vorausgesetzt, dass das eliminierte Halogenatom zu einer Nitrogruppe die Orthostellung inne hatte, Körper in Sicht, welche, nach sonst vorliegender Erfahrung, wenn sie der Einwirkung von concentrirter Lauge und von Reductionsmitteln unterzogen werden, nahe Derivate des Indigos oder der Analoga des Indigos (amidirte Oxindole und Analoga) liefern müssen.

Hr. Mainzer hat nun auf Wunsch der HH. Merz und Weith das Verhalten des Dinitrochlorbenzols (1Cl:2NO<sub>2</sub>:4NO<sub>2</sub>) zu Natracetessigäther in alkoholischer Lösung zu studiren angefangen. Er erhielt als das Hauptprodukt der leicht erfolgenden Reaction eine gelbliche krystallisirende Substanz, welche die Zusammensetzung verhältnisse des Aethyläthers einer Dinitrophenylessigsäure:

$[C_6H_3(NO_2)_2](C_2H_3O)CH \cdot CO_2C_2H_5$ , aufweist. Sie soll einlässlich untersucht werden. Auch werden Versuche mit anderen Nitrohalogenverbindungen vorbehalten.

Ausserdem wurden noch Vorträge gehalten von den HH. V. Meyer über Dampfdichtebestimmungen und über das Chlor, von Lunge über das Verhalten von Schwefelsäure zu Untersalpetersäure und von Michler über substituirte Harnstoffe, worüber schon direkt berichtet wurde.

---

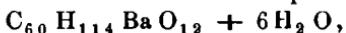
#### 485. H. Schiff, aus Turin, 6. September 1879.

Zwei Dissertationen von G. Roster enthalten Mittheilungen über Lithofellinsäure und über eine neben dieser in den orientalischen Bezoaren sich befindlichen Verbindung, welche als Lithobilinsäure bezeichnet wird. Wird die vorläufig mehrmals aus Alkohol umkrystallisierte, rohe Lithofellinsäure in das Natriumsalz übergeführt und dessen warme, wässrige Lösung mit Chlorbarium versetzt, so löst sich das Bariumlithofellat, während das Bariumsalz der Lithobilinsäure sich als unlösliche, harzige Masse ausscheidet. Aus den gereinigten und krystallisierten Bariumsalzen werden dann die reinen Säuren abgeschieden.

Bezüglich der Eigenschaften der Lithofellinsäure werden die vorhandenen Angaben bestätigt, namentlich auch der Schmelzpunkt 204—205° der krystallisirten und 105—110° der überschmolzenen, glasartigen Säure. Die ausgeführten Elementaranalysen entsprechen der von Wöhler aufgestellten Formel  $C_{20}H_{36}O_4$ , aber aus 33 prozentigem Alkohol krystallisiert die Säure mit einem Molekül Wasser. — Das Bariumsalz enthält  $Ba(C_{20}H_{35}O_4)_2 + 10H_2O$ . Es verliert  $4H_2O$  an trockner Luft, fast den ganzen Wassergehalt bei 100°, aber ein kleiner Rest entweicht erst gegen 150°. — Die Krystallformen der Säure und des Bariumsalzes werden nach von G. Grattarola ausgeführten Messungen beschrieben und abgebildet. Die alkoholische Lösung der Säure, sowie die wässrige des Natron- und des Barytsalzes, sind rechtsdrehend. Für die Linie D wurden folgende spezifische Drehungsvermögen gefunden:

$$\begin{aligned} \text{für die Säure} & \dots \dots \dots + 13.76^\circ, \\ \text{für das Natronsalz} & \dots \dots \dots + 18.16^\circ, \\ \text{für das Barytsalz} & \dots \dots \dots + 19.68^\circ. \end{aligned}$$

Die Analysen des Bariumlithobilats entsprechen der Formel:



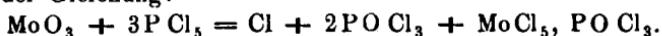
es ist unlöslich in Wasser und nur wenig löslich in kochendem Alkohol. Die daraus abgeschiedene Säure schmilzt bei 199°, erstarrt glasig, schmilzt aber wieder bei derselben Temperatur. Die Lösungen sind ebenfalls rechtsdrehend. Die Krystallform der in mikroskopischen Krystallen sich abscheidenden Säure, sowie Messungen des Barytsalzes sind nach Angaben von G. Grattarola mitgetheilt.

Beide Säuren gaben die Pettenkofer'sche Gallenreaktion und erzeugen mit warmer, concentrirter Salzsäure eine intensive, roth-violette Färbung. Die Alkalosalze können, nach Art der Seifen, durch concentrirte, kaustische Laugen oder auch durch Kochsalzlösung abgeschieden werden. Die Abhandlungen enthalten nichts, was etwa über die chemische Natur dieser Säuren Aufschluss oder Anhaltspunkte geben könnte.

G. Roster bestimmt Schmelzpunkte in einem kleinen Luftbad, gebildet aus zwei concentrisch in einander befestigten und mit Glasfenster versehenen Messingröhren. Die Substanz wird auf die Thermometerkugel gebracht und das Thermometer horizontal in das ebenso liegende Röhrensystem eingeschoben.

Im Anschluss an Untersuchungen über die Chloride und Oxychloride des Wolframs, welche ich in den Annalen der Chemie 197, 185 mitgetheilt habe, hat A. Piatti die Einwirkung von überschüssigem Phosphorchlorid auf Molybdänsäureanhydrid untersucht. Wendet man auf 1 Molekül des Letzteren 3—4 Moleküle des Ersteren an und erhitzt im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 170°, so erhält man bei langsamem Erkalten eine rothbraune Flüssigkeit und

ziemlich grosse, übereinander gelagerte, säulenförmige, schwärzgrüne Krystalle, welche sich an der Luft rasch zersetzen. Mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und in einem Strom von Kohlensäure getrocknet, schmelzen die Krystalle bei 125—127°, lösen sich in Schwefelkohlenstoff, nicht aber in Chloroform und Benzol. Die Bestimmung des Molybdäns, des Phosphors und des Chlors in vier gut übereinstimmenden Analysen führte Fiutti zur Zusammensetzung  $\text{Mo Cl}_5$ ,  $\text{PO Cl}_3$ . Bei 170° und in geschlossenem Rohr erfolgt also die Einwirkung nach der Gleichung:



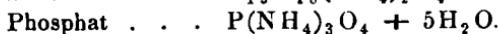
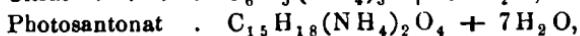
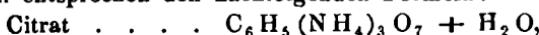
Wird die geschmolzene Verbindung bis gegen 170° erhitzt, so siedet sie und zersetzt sich in  $\text{PO Cl}_3$  und in sublimirendes Molybdänpentachlorid. Auch letzteres ist von Piutti analysirt worden.

P. Spica (Gazz. chim.) zeigt in einer vorläufigen Notiz an, dass er aus *Satureja juliana* zwei neue, krystallisirbare Körper erhalten habe. Wir kommen auf dieselben zurück, sobald ausführlichere Mittheilungen vorliegen.

A. Funaro (Gazz. chim.) giebt die Zusammensetzung verschiedener, aus den Mutterlaugen der Saline von Volterra dargestellten Salzmassen und bespricht deren Anwendung als Düngsalze.

N. Pellegrini (Gazz. chim.) giebt Analysen der verschiedenen Schichten eines Kieselmalachits von Chili. Von aussen nach innen nimmt der Gehalt an Wasser und Kieselsäure zu, während der Gehalt an Kupferoxyd auf die Hälfte herabsinkt.

F. Sestini (Gazz. chim.) hat einige schwierig zu erhaltende, neutrale Ammoniaksalze im krystallirten Zustand erhalten, indem er die betreffenden Lösungen in einer Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk verdunsten liess. Er giebt genauere Angaben über die gleichzeitige Bestimmung von Ammoniak und Krystallwasser. Seine Analysen entsprechen den nachfolgenden Formeln:



P. Freda hat früher die Ansicht entwickelt, die Gallussäure könne durch die geringsten Mengen anhängender Arsensäure derart verändert werden, dass sie sämmtliche Eigenschaften der Gerbsäure zeige. Er ist nun geneigt (Gazz. chim.) für diese Verbindung eher einen constanten Arsengehalt von etwa 8 pCt. anzunehmen. Er findet diese Constante von etwa 8 pCt. Arsen auch in dem mittelst umgewandelter Gallussäure dargestellten Chininsalz, ohne darauf zu achten, dass sich dann für die im Chininsalz enthaltene Säure der Arsengehalt auf 11—12 pCt. berechnen würde. Wird das Chininsalz in wenig Alkohol gelöst und durch Wasser ausgefällt, so bleibt ein Theil der Arsensäure in Lösung, während das fast unlösliche Chinin-

salz gänzlich herausfällt. Trotzdem hat Freda in einem solchen Falle, nach seinen Analysen, eine Erhöhung des Arsengehalts von 7.37 pCt. auf 8.39 pCt. constatiren können. Während ihm früher Spuren von Arsensäure zur Umwandlung der Gallussäure genügten, kann er jetzt nur Spuren des Umwandlungsprodukts erhalten, auch selbst dann, wenn er die gelöste Gallussäure mit bis zu 5 pCt. an Arsensäure kochen lässt, während es mir gelingt, unter diesen Verhältnissen eine nicht unbedeutende Menge von Digallussäure zu erhalten. Den Schmelzpunkt von  $210^{\circ}$ , welchen Freda früher bei aus Aether fractionirt krystallisirter Gallussäure in allen Fractionen constant gefunden hatte, betrachtet er nun als eine irrthümliche Angabe. Neuere Bestimmungen haben ihm zwischen  $238^{\circ}$  und  $252^{\circ}$  schwankende Schmelzpunkte ergeben. Andere Widersprüche, welche ich in den früheren Angaben Freda's nachgewiesen hatte (vgl. diese Berichte XII, 33 und Gazz. chim. 1879, S. 1), lässt er ohne weitere Aufklärung, da er nicht die Absicht habe, sich fernerhin mit diesem Gegenstand zu beschäftigen. Ich behalte mir vor, demnächst darzulegen, in welcher Weise Freda die von ihm dargestellte Digallussäure bei der Reinigung wieder zerlegt hat und welche Verbindung seiner aus Aether fractionirten Gallussäure beigemengt war.

R. Panebianco (Gazz. chim.) giebt Krystallmessungen und Angabe über die optischen Eigenschaften von Nitro- 1, 2, 3, -tribrombenzol, Dinitro- 1, 2, 4, -tribrombenzol, Bromacetanilid 1, 4, Nitro- paratoluidin, Nitrojodbenzol 1, 3, Kaliumparanitrophenolsulfonat, Methylumbelläure und der bimorphen 1, 4 Acetotoluide. Abbildungen sind beigegeben.

S. Speciale (Gazz. chim.) giebt Analysen eruptiver Gesteine aus der Umgegend von Rom.

Um Nitrate neben Nitriten aufzufinden, empfiehlt A. Piccini (Gazz. chim.) in der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung das Nitrat zunächst durch Harnstoff zu zerstören. Die Nitrate werden dann in der sauren Flüssigkeit durch Jodkaliumkleister und einige Zinkstücke nachgewiesen.

Ein Jahresbericht der Versuchsstation für Käse zu Lodi bringt einschlägige, chemische Untersuchungen, ausgeführt von G. Musso, zum Theil in Gemeinschaft mit A. Menozzi und A. Bignamini. Die Untersuchungen beziehen sich auf die Eiweiskörper der Milch, auf die bei der Coagulation eintretenden Erscheinungen, auf Analyse von verschiedenen Produkten der Milchwirthschaft, auf die Produkte der Gährung des Käses, auf Alkohol- und Milchsäuregärung der Milch u.s.w. Der Bericht enthält viele Einzelheiten über die eingeschlagenen Methoden und giebt eine Fülle von Untersuchungsmaterial, worauf wir die für diesen Gegenstand sich interessirenden Chemiker verweisen müssen.

In einer in Florenz gedruckten, längeren Abhandlung giebt D. Tommasi Angaben über die Bereitung der Eisenoxydhydrate. Das Trihydrat,  $\text{Fe}_3(\text{OH})_6$ , ist nach seinem Dafürhalten bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Er erörtert die Existenz zweier isomerer Monohydrate  $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  und Bihydrate  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$ , nämlich rother und gelber. Er beschreibt ausführlich, wie dieselben von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind und giebt folgende Unterschiede.

Das rothe Bihydrat ist stabil bis  $50^\circ$ , das gelbe bis  $105^\circ$ ; das rothe Monohydrat ist stabil bis  $92^\circ$ , das gelbe bis  $150$ ; die rothen Hydrate zeigen nach dem Entwässern die bekannte Erscheinung des Verglimmens und lassen ein braunes Oxyd von der Dichte  $5.1$ , die gelben Hydrate zeigen jene Erscheinung nicht und lassen ein rothes oder rothgelbes Oxyd von der Dichte  $3.95$  zurück.

Die rothen Hydrate lösen sich auch in verdünnten Säuren, die gelben aber selbst in concentrirten nur wenig.

Die rothen Hydrate lösen sich leicht in Eisenchloridlösung und diese Lösung giebt auf Zusatz von Natriumsulfat oder von Schwefelsäure eine Fällung von Oxyhydrat. Die gelben Hydrate sind in Eisenchlorid nicht löslich.

Die rothen Hydrate werden beim Kochen mit Wasser vollständig entwässert, während sich die gelben nur zu Monohydrat reduciren.

Die Verbindungen der Eisenoxydhydrate mit den Eisenoxydsalzen betrachtet Tommasi nur als Gemenge, auch selbst da, wo einfache Molekularverhältnisse der Componenten vorliegen. Er hält sich an die älteren, complicirteren Formeln derartiger Verbindungen, und auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Formeln hinweisend, glaubt er damit auch die Existenz der Verbindungen selbst in Frage stellen zu dürfen. Die neueren Ansichten bezüglich der Formulirung basischer und mehrsäuriger Salze sind in der ganzen Abhandlung nirgends erkennbar und es fehlt auch jegliche Hinweisung auf das in dieser Beziehung bereits von Anderen Geleistete. — Im letzten Dritttheil der Abhandlung sucht Tommasi darzulegen, wie er sich die isomeren Hydrate constituit denkt und welche isomere Salzreihen von denselben abgeleitet werden können. Die Verkettungslehre wird hierbei in einer Weise angewandt, welche von der jetzt allgemein angenommenen Auffassung in hohem Grade abweicht. Valenz, Aequivalenz und Sättigung müsste für den Autor eine ganz verschiedene und ihm eigenthümliche Bedeutung haben und auch dem mit der Verkettungslehre in näherer Beziehung stehenden Theil der Verwandschaftslehre ist in keiner Weise Rechnung getragen. — Die Abhandlung enthält viele Analysen. Da dieselben aber nicht auf Centesimalbeträge berechnet sind, so lässt sich nicht wohl erkennen, wie die Analysen unter sich übereinstimmen und welchen Grad der Reinheit die analysirten Substanzen besassen.

Eine Abhandlung von R. Schiff (Gazz. chim.) über Derivate des Piperidins und eine zweite von R. Schiff und S. Speciale über Einwirkung des Cyankaliums auf Amidoderivate des Chlorals lasse ich zunächst unberührt, da die Autoren wohl direct in diesen Berichten Mittheilungen machen werden.

---

### B e r i c h t i g u n g e n.

- Jahrgang XI, Seite 1445, Zeile 1 v. o. lies: „Gerstendarmalz“ statt „Gerstenluftmalz“.
- - 1445, - 4 v. u. ist rechts „H<sub>2</sub>O“ zu streichen.
  - - 1445, - 1 v. u. ist links „H<sub>2</sub>O“ hinzu zufügen.
  - - 1446, Colonne 4 lies: „Jodreaction“ statt „Farbreaction“.
  - - 1447, Zeile 8 v. o. lies: „Paschutin“ statt „Saschutin“.
  - - 1447, - 8 v. o. lies: „Ptyalin“ statt „Pyalin“.
  - - 1447, - 14 v. o. lies: „Gerstendarmalz“ statt „Gerstenluftmalz“.
- 

Nächste Sitzung: Montag, 13. October 1879 im Saale der  
Bauakademie am Schinkelplatz.