

zu dem Resultat, dass Bleiröhren unter allen Umständen zu verwerfen seien als Material bei Pumpbrunnen oder Wasserleitungen, die nicht ununterbrochen mit Wasser gefüllt sind.

Hr. K. F. Mandelin hat die „Citate des Chinins“ (S. 129), deren Zusammensetzung sowohl wie deren Wassergehalt verschieden angegeben werden, einer erneuten Untersuchung unterzogen und gefunden, dass sich drei Salze darstellen lassen. 1) 3 Mol. Chinin auf 2 Mol. Citronensäure, 2) 1 Mol. Chinin auf 1 Mol. Säure, 3) 2 Mol. Chinin auf 1 Mol. Säure. Ein säurereicheres Salz liess sich nicht erhalten. Diese Salze verlieren ihr Krystallwasser schon über Schwefelsäure, ohne ihr Aussehen zu verändern. Nur von dem letzten Salze wurde der Wassergehalt in lufttrockenem Zustande bestimmt und gleich $5.5 \text{ H}_2\text{O}$ gefunden. Die Löslichkeit in kaltem und in heissem Wasser ist bei allen drei Salzen ungefähr die gleiche. 100 Th. Wasser lösen von Salz 1) bei 17° 0.1133 Th., bei 100° 2.39 Th., von Salz 2) 0.1566 Th. bez. 2.60 Th., von Salz 3) 0.1093 bez. 2.25 Th.

Hr. H. Gutzeit „Beiträge zur Pflanzenchemie“ (S. A.) hat die unreifen Früchte von *Heracleum giganteum* hort. einer nochmaligen Untersuchung unterzogen und darin freien Methyl- und Aethylalkohol nachgewiesen. Die Früchte wurden mit Aether extrahirt, so dass die Alkohole nicht etwa durch Zersetzung der in den Früchten enthaltenen zusammengesetzten Aether herrühren konnten. Ferner wurde darin Buttersäureäthyläther aufgefunden und ausser den Hexyl- und Octyläthern ein bei $66-71^\circ$ schmelzendes Paraffin C_nH_{2n} und eine bei $184-185^\circ$ schmelzende Substanz „Heraclin“, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, welche sternförmig gruppirte, seidenglänzende Nadeln bildet, am Licht sich allmählig gelb färbt und leicht in Chloroform, schwer in Weingeist und Aether sich löst.

507. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für praktische Chemie, Bd. 20, theilt Hr. P. Claesson eine ausführliche Untersuchung „über die Aetherschwefelsäuren der mehrsäurigen Alkohole und der Kohlenhydrate“ (S. 1 ff.) mit. Er liess Chlorsulfonsäure, SO_3HCl , auf die mehrwerthigen Alkohole einwirken, indem er die Alkohole ganz allmählig unter Abkühlen in die Säure brachte, und gelangte so zu den der Säurigkeit des betreffenden Alkohols entsprechenden Aetherschwefelsäuren. Die wässrigen Lösungen der gesättigten Aetherschwefelsäuren werden aufangs rasch, dann langsamer in Schwefelsäure und Aethersäuren niederen Grades, beim Erwärmen in Schwefelsäure und Alkohol zersetzt. Die

Salze dieser Säuren sind entweder amorph und leicht löslich oder krystallinisch und dann schwer oder nicht löslich.

Glycoldischwefelsäure ist eine dickliche Flüssigkeit, unlöslich in Aether, erst bei 160° sich zersetzend. Das Bariumsalz, $C_2H_4(SO_4)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in haarfeinen Nadeln. Das Kaliumsalz bildet silberglänzende, krystallinische Massen und ist wasserfrei. Die anderen Salze krystallisiren nicht.

Glycerintrischwefelsäure, $C_3H_5(SO_4H)_3$, ist eine schneeähnliche Krystallmasse, die mit Begierde Feuchtigkeit anzieht und in Wasser unter starker Wärmeentwicklung und theilweiser Zersetzung sich löst. Ihre Salze sind sämmtlich amorph. Lässt man die in Wasser gelöste Säure (durch Zusatz von Schnee zur Säure erhalten) einen Tag stehen, so hat sie sich schon zu Glycerindischwefelsäure zersetzt.

Erythrittetraschwefelsäure ist auch eine Krystallmasse. Das Kaliumsalz, $C_4H_6(SO_4)_4K_4 + 4H_2O$, bildet sechseckige Tafeln, die in warmem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Das Bariumsalz, $C_4H_6(SO_4)_4Ba_2 + 4H_2O$, durch Doppelzersetzung aus dem Kaliumsalz erhalten, bildet deutliche, in Wasser und Säuren unlösliche Prismen. Das Kaliumsalz setzt sich mit Chlorbarium sehr langsam, mit anderen Metallsalzen gar nicht um.

Mannithexaschwefelsäure konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Neutralisirt man die Lösung der Säure in Wasser mit Bariumcarbonat und setzt zum Filtrat absoluten Weingeist, so wird das Bariumsalz als Oel gefällt, das von selbst krystallinisch und dann absolut unlöslich in Wasser und Säuren wird und die Zusammensetzung $C_6H_8(SO_4)_6Ba_3 + 5H_2O$ hat. Bei 100° zersetzt es sich unter Schwärzung. Die anderen Salze sind amorph und sehr leicht löslich. Die freie Säure und ihre Salze drehen das polarisirte Licht nach rechts. Lässt man die freie Säure 48 Stunden in wässriger Lösung stehen, so geht sie in Mannittetraschwefelsäure über, wie aus der Analyse des durch Weingeist als Oel niederfallenden, vollkommen amorphen Bariumsalzes hervorging. Bei längerem Stehen der Lösung schreitet die Zersetzung weiter vor.

Dulcit löst sich in Chlorsulfonsäure, indem es zunächst in Dulcitan übergeht, und es entsteht Dulcitanpentaschwefelsäure, die selbst nicht rein dargestellt werden konnte und deren Bariumsalz, $C_6H_7(SO_4)_5Ba\frac{1}{2} + 3H_2O$, ein hygroskopisches, amorphes Pulver ist.

Traubenzucker, Dextrin, Stärke und Cellulose lösen sich in Chlorsulfonsäure und liefern eine und dieselbe krystallisirende Verbindung Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure, $C_6H_7O(SO_4H)_4Cl$, welche die Polarisationssebene stark nach rechts dreht ($[\alpha]_D = +73^{\circ}$), an der Luft zerfließt, durch Wasser sehr leicht zersetzt wird und chlorfreie Salze liefert. Nach eintägigem Stehen in

wässriger Lösung geht sie in Dextrosetrischwefelsäure über, deren Bariumsalz analysirt wurde.

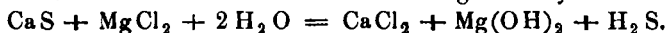
Inulin wirkt heftig auf Chlorsulfonsäure ein und scheint eine ähnliche Levuloseschwefelsäure zu bilden, welche jedoch zu leicht zersetzbar war, um in reinem Zustande dargestellt werden zu können.

Rohrzucker wird beim Auflösen in Chlorsulfonsäure zunächst in Dextrose und Levulose gespalten, Milchzucker liefert hierbei eine mit der Dextrosecchloridtetraschwefelsäure identische, krystallisirende Verbindung, während die zugleich entstehende Galactose-schwefelsäure nicht krystallisirt.

Die HH. Nencki und Giacosa beschreiben (S. 34) eine Anzahl von Experimenten, um das Vorhandensein von Bakterienkeimen in den Organen lebender Thiere im Normalzustande nachzuweisen.

Hr. Tornøe giebt in einer zweiten Abhandlung (S. 44) die Resultate seiner Untersuchung des Meerwassers, welche er als Mitglied der norwegischen Nordpolexpedition ausgeführt hat. Er hat diesmal die Menge der Kohlensäure bestimmt und gefunden, dass die Quantität der neutral gebundenen Kohlensäure zwischen 51.4 und 55.4 mg pro Liter, die der sauer gebundenen zwischen 39.7 und 47.9 mg schwankt, ohne dass eine Gesetzmässigkeit in Bezug auf die geographische Breite oder die Tiefe des Wassers zu erkennen war.

Die HH. Stingl und Morawski veröffentlichen eine Anzahl von Versuchen (S. 76), welche für die von Schaffner und Helbig aufgefundene Methode der Gewinnung von Schwefel aus den Sodarückständen eine wissenschaftliche Grundlage schaffen sollten. Diese Methode besteht darin, dass die frischen Sodarückstände bei höherer Temperatur mit einer Chlormagnesiumlösung zusammengebracht werden, wodurch Schwefelwasserstoff entsteht und Magnesiumhydrat:



Der Schwefelwasserstoff wird darauf mit schwefliger Säure und einer Lösung von Chlormagnesium oder Chlorcalcium in Wechselwirkung gebracht, wodurch Schwefel in flockiger, leicht absetzbarer Form gefällt wird. Stingl und Morawski haben nun gefunden, dass die Einwirkung von Chlormagnesium auf Schwefelcalcium je nach der Concentration bei mehr oder minder erhöhter Temperatur erfolgt und zwar entsteht zunächst ein Schwefelmagnesium, welches nach ihrer Ansicht wahrscheinlich Mg_4S_5 ist und das sich bei erhöhter Temperatur mit Wasser stürmisch in H_2S und Mg(OH)_2 umsetzt. Ferner nehmen sie trotz der gegenheiligen Ansicht von Spring die Existenz der Pentathionsäure als sicher stehend an und geben an, dass diese Säure nicht durch Neutralsalze, aber durch die Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden in der Kälte sofort zu Tetrathionsäure, in der Wärme zu Trithionsäure und Schwefel zersetzt werde, bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoff entstehen unterschwefligsaures

Salz und Schwefel. Wenn daher Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zusammentreffen, so entstehe Schwefel und Pentathionsäure und zwar wird um so mehr Schwefel ausgeschieden, je mehr Schwefelwasserstoff vorhanden und je verdünnter die Lösung der schwefligen Säure ist. Der Schwefel, welcher bei dieser Reaction entsteht, scheidet sich nur bei Gegenwart von Salzen in flockiger und leicht absetzbarer Form ab, und zwar braucht man zur völligen Abscheidung des Schwefels um so weniger Salzlösung, je grösser das specifische Gewicht derselben bei gleicher Concentration ist.

Hr. Jörgensen „Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen“ (S. 105) beschreibt jetzt die Darstellung und Eigenschaften der Purpureochromammoniakverbindungen. Man stellt das Chloropurpureochromchlorid aus dem Chromchlorür dar, indem man dasselbe in ammoniakalischer Salmiaklösung sich oxydiren lässt und durch Kochen mit Salzsäure fällt. Neben der Purpureoverbindung entsteht etwas Luteoverbindung. Das Chloropurpureochromchlorid $\text{Cr}_2\text{Cl}_6(\text{NH}_3)_{10}$ bildet rothe, wasserfreie Octaëder, löst sich bei 16° in 454 Theilen Wasser, zersetzt sich in wässriger Lösung schnell am Licht unter Abscheidung von Chromoxydhydrat und geht beim Kochen der neutralen Lösung zum Theil in Roseochromsalz über. In Ammoniak ist es mit mehr violetter Farbe löslich und zersetzt sich beim Kochen damit sehr langsam unter Abscheidung von Chromhydrat. In Säuren ist es unlöslich und zwar wird durch die verschiedenen Säuren das der Säure entsprechende Chloropurpureochromsalz gefällt. Auch durch Silbersalze werden nur 4 Cl aus dem Salz ausgeschieden, so dass die Chromsalze vollständig den gleich zusammengesetzten Chloropurpureokobaltsalzen entsprechen. Erst beim Kochen, wobei die Umsetzung in Roseochromsalz statthat, werden die beiden letzten Cl ausgefällt. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ferrocyankalium, welche die Purpureokobaltsalze sofort zersetzen, wirken jedoch auf die Chromsalze nicht ein.

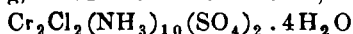
Das Platindoppelsalz, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4 \cdot 2\text{PtCl}_4$, ist eine braune, krystallinische Fällung.

Die übrigen Salze, welche der allgemeinen Formel $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{R}_4$ (R = Säurerest) entsprechen, werden durch Einfiltriren der frisch in der Kälte bereiteten Lösung des Chloropurpureochromchlorids, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4$, in die betreffende Säure als Niederschläge erhalten.

Das Bromid, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Br}_4$, bildet carmoisinrothe Krystalle, das Siliciumfluorid, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SiF}_6)_2$, dunkel rosafarbene, sehr schwer in Wasser lösliche, rhombische Tafeln. Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{Hg}_2\text{Cl}_8)_2$, lange, sehr schwer lösliche, am Licht sich zersetzende Nadeln, das Quecksilberbromid-

doppelsalz, $[\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}]_2\text{Hg}_9\text{Br}_{26}$, feine Nadeln, das Quecksilberjodiddoppelsalz, $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{HgJ}_3)_4$, feine, chamoisfarbene Nadeln.

Das Nitrat $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_4$ ist ein carminrother, krystallinischer Niederschlag, in 71 Th. Wasser löslich, das Sulfat



bildet carminrothe, lange Prismen. Ausserdem sind noch dargestellt worden ein saures Sulfat, ein Chromat, Oxalat, ein Ferrocyanid, ein Dithionat und ein Pentasulfid $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{S}_{10}$ (durch gelbes Schwefelammonium und Fällern mit Weingeit bei Luftabschluss).

Das Produkt der Reduction des Oxalsäureäthers mittelst Natriumamalgam, welches von Löwig zuerst untersucht und als Desoxalsäureäther, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_8$, beschrieben worden ist, ist vor einigen Jahren von Brunner (Ber. 3.974 und 12.5) nochmals studirt und als $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_9$ zusammengesetzt angegeben worden. Hr. Klein hat wegen dieser Widersprüche dasselbe Produkt ebenfalls einer Untersuchung unterzogen und die Angaben von Löwig nach jeder Richtung bestätigt gefunden. Hr. Klein hat ausser den bereits bekannten Verbindungen noch die Monacetyl- und die Diacetyl-, die Monobenzoyl- und die Dibenzoylverbindung des Desoxalsäureäthers dargestellt. Sie sind sämmtlich dicke, nicht krystallisirende Syrupe.

Hr. Lewkowitsch „Darstellung von Nitrofettsäuren“ (S. 159) hat durch Einwirkung von Silbernitrit auf Jodessigsäureäther, β -Jodpropionsäureäther und namentlich auf die β -Jodpropionsäure selbst die entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt. Die β -Nitropropionsäure bildet perlmutterglänzende, bei $66-67^\circ$ schmelzende Schüppchen, zersetzt sich bei 160° und wird durch Zinn und Salzsäure zu β -Alanin reducirt, der Nitropropionsäureäther siedet bei $161-165^\circ$.

Hr. Barisch „über die Monobromzimmtsäuren und die Phenylfumarsäure“ (S. 173) hat, um neues Material zur Aufklärung der Constitution der Fumarsäure und der Maleinsäure zu gewinnen, die Phenylderivate der beiden Säuren darzustellen gesucht. Nach der Methode von Glaser wurde Zimmtsäuredibromid mit weingeistiger Kalilauge in die beiden Monobromzimmtsäuren verwandelt. Bei dieser Reaction entsteht, wie Hr. Barisch constatirt hat, zugleich bei $218-219^\circ$ siedendes α -Monobromstyrol $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}$. Es wurde ferner gefunden, dass bei der Zersetzung der beiden Bromzimmtsäuren mit concentrirter, weingeistiger Kalilauge nur die eine von Glaser beschriebene Phenylpropionsäure $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ resultirt. Bei der Aetherificirung der beiden Bromzimmtsäuren (in weingeistiger Lösung mittelst Salzsäure) zeigte sich, dass die bei 120° schmelzende Säure denselben Aether liefert wie die bei 130° schmelzende, dass die eine (nach Barisch α -Säure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$) in die zweite übergehe. Der Aether siedet unter geringer Zersetzung bei $290-292^\circ$ und liefert beim Verseifen die bei 130° schmelzende β -Säure. Aus dem Aether wurde dann mittelst

Cyankalium und Kochen des entstandenen Cyanids mit alkoholischer Kalilauge die Phenylfumarsäure, $C_6H_5 \cdot C_2H(CO_2H)_2$ dargestellt, welche in kleinen bei 161° schmelzenden Warzen krystallisirt.

Hr. M. Breslauer „Ueber einige Derivate des Epichlorhydrins“ (S. 188) hat die Angaben von v. Gegerfeldt, dass bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf Epichlorhydrin das Acetat desselben und Triacetin entsteht, zum Theil bestätigt gefunden. Wenn man bei Ausschluss jeder Feuchtigkeit Kaliumacetat und Epichlorhydrin zuerst bei $110-115^\circ$, schliesslich bei 150° auf einander wirken lässt, das Produkt mit Aether auszieht und die ätherische Lösung fractionirt, so erhält man eine bei $164-168^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des Epihydrinacetats $C_3H_5O \cdot C_2H_5O_2$ besitzt, und eine zweite bei $258-261^\circ$ siedende Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung, also ein Polymeres des Acetats. Von der polymeren Verbindung entsteht um so mehr, je höher man erhitzt hat. Durch Verseifen des Acetats mit Natriumhydrat (bei Anwendung von Kali entsteht nur Glycerin) enthält man den bereits von Gegerfeldt beschriebenen Epihydrinalkohol (Glycid) als eine bei 160° siedende Flüssigkeit. Sowohl der Alkohol als sein Acetat reduciren ammoniakalische Silberlösung, Das Polyacetat giebt beim Verseifen eine bei $250-255^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche mit dem Diglycid identisch ist.

Hr. V. v. Richter „Einwirkung von Salpetersäure auf Epichlorhydrin“ (S. 193) hat gefunden, dass beim Erwärmen von Salpetersäure mit Epichlorhydrin Monochlormilchsäure gebildet wird, welche eine krystallinische, bei $77-78^\circ$ schmelzende Substanz ist.

508. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Um beim Chargiren der Pyritöfen das Entweichen von schwefeliger Säure durch die Oeffnungen der Aschenfälle zu vermeiden, bringt Charles Norrington in Plymouth nach seinem Engl. P. No. 4139, v. 17. October 1878 luftdicht schliessende Thüren an, welche sich in einem Gleitrahmen bewegen und derart mit einem Mechanismus verbunden sind, dass in der Zeit des Chargirens sämtliche Aschenfälle auf einmal geschlossen werden können.

James Cochran Stevenson in South-Shields. Apparat zur Fabrikation von Soda. (Engl. P. No. 4148, v. 18. October 1878.) Die Erfindung bezieht sich auf die Pfannen, in welchen die Sodalauge durch überschlägige Flamme verdampft wird. Im Boden der Pfanne befinden sich Oeffnungen, welche durch Pföcke verschliessbar sind und mit Behältern in Verbindung stehen. Wenn die Oeffnung