

spec. Gewicht über 1.65 wird etwa vorhandene Salpetersäure beim Erhitzen sogar reducirt, um Nitrose zu bilden, dagegen wird in verdünnterer Schwefelsäure die Nitrosylschwefelsäure durch Erhitzen zerstört, während die vorhandene Salpetersäure durch Kochen nicht völlig ausgetrieben wird; 5) salpetrige Säure lässt sich durch Natronlauge nicht ohne Verlust absorbiren, weil eine theilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd eintritt.

Im Archiv der Pharmacie Bd. 12 theilt Hr. O. Griesshammer einige Versuche „über die Einwirkung von Brom auf Rohrzucker“ (S. 198) mit. Es wurde zunächst die bereits von Hlasiwetz und Habermann bei der Einwirkung von Chlor auf Traubenzucker gewonnene Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$, gefunden, welche mit $2H_2O$ einen dicken, nicht krystallisirenden Syrup bildet. Sie wurde durch Ueberführung in das Zinksalz isolirt und gereinigt. Das Bariumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2H_2O$, bildet lange, feine Nadeln, das Kalksalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$, grosse, warzenförmige Krystallhaufen, das Zinksalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Zn + 5H_2O$, ist ein durch Weingeist gefällter Niederschlag, das Silbersalz, $C_6H_{11}O_7Ag$, ist leicht zersetzblich, das neutrale Bleisalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Pb$, wird ebenfalls durch Weingeist gefällt, das basische Salz, $C_6H_8Pb_2O_7$, ist ein flockiger Niederschlag, das Kaliumsalz, $C_6H_{11}O_7K + 3H_2O$, bildet seideglänzende Nadeln, das Ammoniumsalz feine Nadeln. Aber nur $\frac{1}{3}$ des Zuckers wird zu Gluconsäure oxydirt, neben derselben entsteht zu ca. $\frac{1}{3}$ ein Zucker, wahrscheinlich Fruchtzucker, und zu $\frac{1}{3}$ ein gummiartiger Körper.

Hr. B. Ohm „Beobachtungen über Milch“ (S. 211) giebt ein einfaches Mittel an, um die Milch auf Verdünnung mit Wasser etc. zu untersuchen. Das Verfahren besteht darin, dass man die Milch mit gut gebranntem Gyps zu einem steifen Brei anreibt und die Erstarrungszeit beobachtet. Bei einer Milch vom spec. Gew. 1.03 erstarrt die Masse bei 15° in ca. 10 Stunden, bei Zusatz von 25 pCt. Wasser in ca. 2 Stunden, und bei grösserem Wasserzusatz in entsprechend kürzerer Zeit. Abgerahmte Milch vom spec. Gew. 1.033 erstarrte in ca. 4 Stunden, nach Zusatz von 50 pCt. Wasser in ca. 1 Stunde.

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

In den Annalen der Chemie (Bd. 197) veröffentlicht Hr. Th. Götschmann eine Abhandlung „über Methyl- und Dimethyldiacetonamin“ (S. 27). Er hat Dimethylamin auf Aceton einwirken lassen, um Substitutionsprodukte der von Heintz studirten Basen zu erhalten. Die Einwirkung erfolgt am besten bei 100° und es entsteht Dimethyldiacetonamin, welches zunächst in das Platindoppelsalz übergeführt (es

entsteht ein Doppelsalz von Dimethylacetonamin- und Dimethylaminplatinchlorid ($C_8H_{17}NO + C_2H_7N$) H_2PtCl_6 in büschelförmig gruppirten Prismen) und aus diesem in das Goldsalz verwandelt wurde, welches $C_8H_{17}NO \cdot HAuCl_4$ zusammengesetzt, schöne, goldgelbe Nadeln bildet. Aus dem Goldsalz wurden die übrigen Verbindungen gewonnen. Das Chlorhydrat ist äusserst leicht löslich und schon beim Erwärmen mit Wasser zersetzt, und auf Zusatz von Natronlauge zu dem Salz entsteht nicht die Acetonbase, sondern sofort Dimethylamin. Das Platindoppelsalz, $2C_8H_{17}NO \cdot H_2PtCl_6$, bildet längliche, hellrothe Täfelchen, das Nitrat und das Sulfat, durch Zersetzen des Chlorhydrats mit Silbersalz gewonnen, sind Syrupe, das saure Oxalat bildet allmählig zerfliessende Krystalle. Ferner wurde durch mehrmonatliches Zusammenstehenlassen von Aceton mit Methylamin das Methylacetonamin dargestellt und durch das Platindoppelsalz gereinigt. Letzteres, $2C_7H_{15}NO \cdot H_2PtCl_6$, bildet grosse, hellrothe, rhombische Prismen. Zugleich entsteht das Platinchlorürsalz der Acetonbase, $2C_7H_{15}NO \cdot H_2PtCl_4$, welches tief roth gefärbt ist und dadurch von dem Platinchloridsalz leicht getrennt werden kann. Das Chlorhydrat, das Sulfat und Nitrat sind farblose Syrupe, das Golddoppelsalz bildet schwer lösliche, kurze Prismen. Das neutrale Oxalat ist sehr zerfliesslich, das saure Salz ist luftbeständig.

Hr. A. C. Oudemans jun. „Beitrag zur Kenntniss des Chinamins“ (S. 48) hat dieses von Hesse in der *Cinchona succirubra* entdeckte Alkaloid eingehender studirt. Hesse gab die Zusammensetzung desselben anfangs zu $C_{20}H_{26}N_2O_2$, später (diese Berichte X, 2158) zu $C_{19}H_{24}N_2O_2$ an. Nach den von Oudemans ausgeführten Analysen der freien Base scheint die erstere Formel, nach seinen Jodbestimmungen im gut krystallisirenden Jodhydrat die zweite Formel mehr Berechtigung zu verdienen, so dass die wahre Zusammensetzung vorläufig noch nicht mit Sicherheit festzustellen ist. Es löst sich zu 2.06 Thl. in 100 Thl. reinem Aether. Charakteristisch sind folgende Reactionen des Chinamins:

1) Wird ein Tropfen Chinaminsalzlösung vorsichtig auf concentrirte Schwefelsäure, welche eine geringe Menge Salpetersäure enthält, fliessen gelassen, so zeigt sich an der Berührungsstelle bei grösserer Concentration der Salzlösung eine kastanienbraune, bei geringerer Concentration orange Färbung, die bei darauf folgender Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser erst purpurfarben, zuletzt schwach rosa-roth wird.

2) Schreibt man mit einer nicht zu concentrirten Lösung von Chinamin in wenig überschüssiger Schwefelsäure auf Papier und legt das Papier mit der beschriebenen Seite auf ein Uhrglas, in welchem wenig Schwefelsäure und einige Körnchen Kaliumchlorat sich befinden,

so wird die Schrift bräunlich oder olivenfarben. Nimmt man das Papier weg, so werden die Schriftzüge allmählig rosafarben.

Von neuen Salzen des Chinamins sind beschrieben das Formiat, federförmige Krystalle, das Nitrat, wasserfreie, monosymmetrische Prismen, bei 15° in 16.5 Thl. Wasser löslich, das Chlorat, wasserfreie, rhombische Krystalle, bei 16° in 137 Thl. Wasser löslich, das Perchlorat, wasserfreie, monosymmetrische Krystalle. Das Jodhydrat ist in 71 Thl. Wasser bei 16° löslich. Das Platinchloriddoppelsalz ist in reinem Wasser wenig, in salzsäurehaltigem leicht löslich und wird in feuchtem Zustande allmählig oxydirt, indem es sich rosa-roth färbt und alsdann beim Uebergießen mit Salzsäure blau wird. Das Chinamin ist eine einsäurige Base.

Die Versuche des Hrn. Oudemans über das Drehungsvermögen des Chinamins und die daraus gezogenen Schlüsse lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben.

Hr. Habermann, „über das Glycyrrhizin“ (S. 105) hat seine in den Berichten (X, 870) angekündigte Untersuchung über diese Verbindung ausführlich veröffentlicht. Das im Handel vorkommende Glycyrrhizin, ammoniacale diente als Ausgangsmaterial und wurde zunächst wiederholt aus Eisessig, dann wiederholt aus starkem Weingeist umkrystallisiert. So wurde eine wenig gefärbte, in Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten, welche sich als das saure Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure, $C_{44}H_{62}NO_{18} \cdot NH_4$, erwies. Mit Wasser bildet der Körper eine durchsichtige Gallerte, die beim Erwärmen dünnflüssiger wird. In kochendem Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. Hinlänglich verdünnte Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur gummiartig klebrig und schäumend. Es ist unlöslich in Aether, wenig löslich in absolutem Weingeist, auch wenig löslich in mehr als 90-proc. Weingeist. Beim Abdampfen seiner Lösung in Wasser oder schwachem Weingeist hinterbleibt es als amorphe, spröde Masse. Geringe Mengen von Alkalien vermehren seine Löslichkeit in Wasser ausserordentlich. Die Salze der Schwermetalle erzeugen in seiner wässrigen Lösung voluminöse Niederschläge. Alkalische Kupferlösung wird bei andauerndem Erwärmen reducirt. In gewöhnlicher Salpetersäure löst es sich farblos auf, beim Erwärmen tritt heftige Gasentwickelung ein und es scheiden sich harzige Flocken aus, die sich auf Zusatz von Wasser vermehren. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit orangerother Färbung löslich, auf Zusatz von Wasser werden aus der Lösung farblose Flocken gefällt. Es besitzt intensiv süßen Geschmack mit dem charakteristischen Nachgeschmack, der anscheinend um so mehr zurücktritt, je reiner es ist. Bei 100° bräunt es sich und bei hoher Temperatur schmilzt es unter Zersetzung. Die Glycyrrhizinsäure selbst ist eine dreibasische Säure. Das neutrale, glycyrrhizinsaure Ammonium ist eine hellbraune, amorphe Masse von

widerlich süßem Geschmack, sehr leicht in Wasser und wässrigem Weingeist, nicht in absolutem Weingeist löslich. Das neutrale Kaliumsalz ist eine gelblich weisse, lockere, amorphe Masse; das saure Kaliumsalz, $C_{4,4}H_{6,2}NO_{1,8}K$, bildet kleine Krystallkörner von intensiv süßem Geschmack und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das saure Ammoniumsalz. Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag. Die freie Säure, aus dem Bleisalz dargestellt, ist amorph, zersetzt sich schon bei 100° und reducirt schnell Fehling'sche Lösung.

Hr. H. Schiff, „über Oxychloride und Chloride des Wolframs“ (S. 185) bestätigt in einer neuen Wiederholung seine früheren Beobachtungen, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Wolframsäureanhdyrid zunächst Oxychloride, namentlich Wolframoxytetrachlorid, entstehen, dass diese Oxychloride bei höherer Temperatur in Wolframhexachlorid übergehen, und letzteres sich zum Theil in Chlor und Pentachlorid zersetze.

Die HH. O. und F. Zeidler, „über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} “ (S. 243) haben Aethylen, Propylen, Isobutylen und Amylen mit Kaliumpermanganat in neutraler, saurer und alkalischer Lösung, ferner mit Chromsäure und Kalumbichromat und Schwefelsäure oxydiert und gefunden, dass 1) die Oxydation an der Stelle der doppelten Bindung erfolgt, dass 2) die Oxydation mit Kaliumpermanganat weit energischer stattfindet und dabei hauptsächlich zweibasische Säuren entstehen, während bei der Oxydation mit Chromsäure u. s. w. hauptsächlich einbasische Säuren gebildet werden.

In Bd. 198 der Annalen beschreibt Hr. A. R. Leeds „über den Einfluss von Volumen und Temperatur bei der Darstellung des Ozons zunächst eine Vorrichtung zur Ozonisirung der Luft mittelst Phosphor. Es wurde gefunden, dass die Menge Ozon wesentlich steigt, wenn man den Phosphor nicht in reines Wasser, sondern in eine verdünnte Lösung von Kalumbichromat und Schwefelsäure taucht, und wenn man die ozonisirte Luft aus dem Ozonisator absaugt. Bei Temperaturen unter 6° entsteht überhaupt kein Ozon, oberhalb 6° steigt der Ozongehalt bis circa 24° , um bei noch höherer Temperatur wieder zu sinken.

Hr. W. Heintz „über die Produkte der Oxydation des Di- und Triacetonamins u. s. w. (S. 42) hat zur Aufklärung der Constitution des Triacetonamins dieses sowie das Diacetonamin der Oxydation unterworfen. Das Diacetonamin, $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$, als Sulfat angewendet, liefert beim Kochen mit 1.8 Theilen Kalumbichromat, 3 Theilen Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser als Destillat Ameisen- säure und Essigsäure, während im Rückstande neben wenig Amido- buttersäure hauptsächlich Amidovaleriansäure bleibt. Die Amido- buttersäure (Amidodimethylessigsäure), $(CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H$, wurde durch Ueberführen in das Kupfersalz gereinigt. Dasselbe

$(C_4H_8NO_2)_2Cu$ bildet tief violette Blätter und ist schwer in Wasser, sehr wenig in Weingeist löslich. Die freie Säure bildet glasglänzende, süß schmeckende Tafeln, ist ziemlich leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist löslich. Die Amidovaleriansäure (Amidodimethylpropionsäure) bildet ein in Wasser und Weingeist lösliches Kupfersalz, $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu$, welches in kleinen, glasglänzenden, monosymmetrischen Krystallen anschiesst. Die freie Säure scheidet sich aus wasserhaltigem Alkohol beim Ueberschichten der Lösung mit Aether in glasglänzenden, durchsichtigen Krystallen mit 1 Mol. Wasser aus, ist sehr leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, reichlich in nur wenig Wasser enthaltendem Alkohol, nicht in Aether löslich. Sie schmilzt bei 217° und beginnt bei 180° zu sublimiren. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Ammoniak, Wasser und einer bei $63-64^{\circ}$ schmelzenden Substanz. Das Silbersalz, durch Kochen der Säure mit Silberoxyd erhalten, bildet glänzende, körnige Krystalle. Dagegen entsteht auf Zusatz von Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak zur Säurelösung die Verbindung $2C_5H_{10}NO_2Ag + AgNO_3 + H_2O$. Das Chlorhydrat, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet seidenglänzende, verwitternde, sehr leicht in Wasser und Weingeist lösliche Nadeln. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung wird es zum Theil zersetzt. Das Platindoppelsalz bildet grosse, sehr leicht lösliche, monosymmetrische Prismen. Sowohl die Amidobuttersäure als auch die Amidovaleriansäure sind isomer den bekannten, gleich zusammengesetzten Verbindungen.

Bei der Oxydation des Triacetonamins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht neben sehr geringen Mengen Ameisensäure und einer nach Buttersäure riechenden Fettsäure eine kleine Quantität Amidovaleriansäure und als Hauptprodukt die Verbindung $C_9H_{17}NO_4$, Imidodimethylessigdimethylpropionsäure, $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, welche in kleinen, sauer reagirenden Körnern kristallisiert, ziemlich schwer in kaltem Wasser, sehr wenig selbst in kochendem Alkohol sich löst und beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Zersetzung sich verflüchtigt.

Das Kupfersalz, $C_9H_{15}NO_4Cu + H_2O$, bildet sehr dunkle, fast schwarzblaue kleine Krystalle, das saure Silbersalz, durch Auflösen von Silberoxyd in der heißen Säurelösung und Verdunstenlassen der Lösung im Dunkeln darstellbar, eine fast farblose, krystallinische Masse. Auf Zusatz von Silbernitrat zu der mit Ammoniak neutralisierten Säurelösung entsteht das Doppelsalz, $C_9H_{16}AgNO_4 + AgNO_3 + H_2O$, in weissen, glänzenden Krystallkörnern. Das Ammoniumsalz ist ein dicker Syrup, der an der Luft Ammoniak verliert, das saure Kaliumsalz, $C_9H_{16}KNO_4 + 2H_2O$, ist sehr leicht in Wasser löslich, das Bariumsalz ein zäher, zu einer harten, spröden Masse eintrocknender

Syrup. Das saure Zinksalz, $(C_9H_{16}NO_4)_2Zn + 6H_2O$, bildet ziemlich leicht lösliche, durchsichtige Krystalle, das neutrale Zinksalz, $C_9H_{15}NO_4Zn + H_2O$ ist ein sehr schwer lösliches, sandiges Pulver. Das Chlorhydrat ist eine sehr leicht lösliche, krystallinische Masse, desgleichen das Nitrat, das saure Sulfat ist ein dicker Syrup.

Hr. Heintz beschreibt darauf (S. 87) „chromsaure Salze des Triacetonamins“. Das Bichromat, $2C_9H_{17}NO \cdot H_2Cr_2O_7$, bildet lange, orangerothe, ziemlich schwer lösliche Prismen, das neutrale Chromat, $2C_9H_{17}NO \cdot H_2CrO_4$, hellgelbe, leicht lösliche Prismen.

Endlich beschreibt Hr. Heintz das Platinchloriddoppelsalz des Harnstoffs (S. 91). Dasselbe bildet gelbe, rhombische, äusserst leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösliche Prismen und hat die Zusammensetzung $2CH_4N_2O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Hr. G. Wolfram „über die Darstellung der Perbromsäure“ (S. 95) hat nach der Angabe von Kämmerer Ueberbromsäure durch Einleiten von Brom in den Dampf der Ueberchlorsäure darzustellen versucht, jedoch keine Spur Ueberbromsäure erhalten.

Hr. Rhalis „über die Orthobrombenzoësäure“ (S. 99) hat aus Orthobromtoluol mit Kaliumpermanganat die nur wenig untersuchte Orthobrombenzoësäure dargestellt und eingehender studirt. Sie bildet farblose, bei 150° schmelzende Nadeln. Das Kaliumsalz, $C_7H_4BrO_2K + 2H_2O$, bildet grosse, glasglänzende, monosymmetrische Tafeln; das Natriumsalz entweder wasserfreie, fettig anzufühlende Blätter, oder mit $2H_2O$ dem Kaliumsalz ähnliche Tafeln. Das Bariumsalz kry stallisiert je nach dem Lösungsmittel mit Krystallwasser oder mit $2C_2H_6O$, in letzterem Falle in rasch verwitternden Nadelgruppen. In weingeistiger Lösung wird dieses Salz durch Kohlensäure zur Hälfte zersetzt. Das Kalksalz enthält $3H_2O$, das Zinksalz hinterbleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung als amorphe Masse. Das Kupfersalz scheidet sich mit $1H_2O$ in schwer löslichen, grünen Blättchen aus, die unter Zersetzung bei 257° schmelzen, in kaltem Weingeist sich lösen und beim Kochen mit Weingeist zum Theil in ein basisches Salz $C_7H_4BrO_2CuOH$ sich zersetzen. Das Bleisalz fällt theilweise als flockiger Niederschlag nieder, aus alkoholischer Lösung scheidet es sich mit 1 Molekül Krystallalkohol aus. Das Silbersalz ist ein käsiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag. Der Methyläther ist flüssig und siedet bei $246-247^{\circ}$, der Aethyläther siedet bei 254 bis 255° .

Beim Nitiren der Orthobrombenzoësäure entsteht nur eine bereits von Burghard beschriebene Nitrosäure $1.2.5 (CO_2H = 1)$, die bei $179-180^{\circ}$ schmilzt und in Nadeln sublimirt. Das Bariumsalz enthält $5\frac{1}{2}H_2O$, das Silbersalz ist ein käsiger Niederschlag, der Aethyläther bildet bei $65-66^{\circ}$ schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf $140-150^{\circ}$ lieferte die Nitrosäure die von

Wattenberg zuerst aus dem Nitrosalicylsäureäther dargestellte Nitramidobenzoësäure (Schmelzp. 270°), beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak liefert sie neben dieser das bei 147—148° schmelzende Parannitranilin.

528. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Peter Stuart Brown in Glasgow. (D. P. No. 6198, v. 30. Juli 1979.) Verfahren und Apparat zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak in ammoniakalischen Flüssigkeiten, insbesondere aus Theerwasser. Der Inhalt dieses Patentes ist gleich dem des bereits mitgetheilten Engl. P. No. 804, v. 27. Febr. 1878 (vgl. S. 306, Bd. XII der Ber.). Auch hier ist dem Erfinder die Neutralisation der beim Eindampfen sauer werdenden Ammoniumsulfatlösung mittelst Soda patentirt worden. Dies wird von den Fabrikanten von Ammoniumsulfat längst ausgeführt, nur dass sie — viel rationeller — sich dabei des Ammoniumcarbonats bedienen.

Edward Weston in Newark. (D. P. No. 6741, v. 4. August 1879.) Verfahren zum Vernickeln von Metallen auf elektrolytischem Wege. Schlägt man das Nickel aus Lösungen des Ammoniumsulfat- oder Ammoniumchloriddoppelsalzes durch Elektrolyse auf Metalloberflächen nieder, so ist der entstehende Ueberzug stets hart, blättrig, spröde oder er lässt sich schwer poliren. Man vermeidet den Uebelstand durch Zusatz von Borsäure oder eines borsauren Salzes, wobei zu bemerken ist, das das in Wasser unlösliche Nickelborat in vielen Nickelsalzlösungen löslich ist. Eine gute Mischung ist 5 Th. Chlornickel und 2 Th. Borsäure. Auf diesem Wege lassen sich auch Elektrotypen von Nickel darstellen.

Th. Fleitmann in Iserlohn. Verfahren, Eisen mit Nickel und Kobalt zu schweissen. (D. P. No. 7569, v. 15. December 1878.) Die Erfindung betrifft die Verbindung des Nickels oder Kobalts mit Eisen durch Schweißung, so dass das Produkt zu Blechen oder Draht gewalzt, gehämmert und weiter verarbeitet werden kann.

Die Berührungsflächen des Kernmetalles und des aufzulegenden Nickel- bzw. Kobaltstückes werden mittelst Feilens, Hobelns und Reinigens derart bearbeit, dass dadurch einige innige Berührung in allen Punkten ermöglicht ist. Hierauf werden beide Stücke der erforderlichen Schweißbitze ausgesetzt und durch Hämmern vereinigt, nachdem noch zuvor die Berührungsfläche mit einem Schweißmittel wie Borax bestreut worden ist. Derartig plattirte Gegenstände gestatten jede weitere mechanische Bearbeitung, wie Walzen, Schmieden. Ziehen u. s. w.