

Der Verf. glaubt, dass die zunächst nur für die speciellen Zwecke seiner eigenen Forschungen bestimmte Vorrichtung sich auch bei andern Untersuchungen anwendbar erweisen werde. Hinsichtlich näherer Details verweist der Verf. auf seine Abhandlung: Methode der Luftanalyse bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen, aus der Zeitschrift des allgem. österr. Apothekervereins No. 11. 1871. abgedruckt in der Zeitschrift Flora No. 12. 1871.

Correspondenzen.

78. O. Meister, aus Zürich am 23. März.

Aus den Vorträgen, die im Laufe dieses Quartals in der Züricher Chemischen Gesellschaft gehalten wurden, sind folgende Original-Mittheilungen hervorzuheben:

Die Herren Prof. Merz und Weith beabsichtigen, das Diphenylamin, als aromatische Imidbase *par excellence*, einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen; sie machen darüber folgende vorläufige Mittheilung.

Das der Technik entnommene Diphenylamin war bis auf Spuren von Anilin rein und krystallisirte aus heissem Ligroin in glänzenden, grossen, wie Naphtalin aussehenden Blättern; es schmolz constant bei 54° und zeigte erst beim Erwärmen einen deutlichen Blumengeruch. Die Reinheit des Präparats wurde durch eine Verbrennung constatirt.

Diphenylamin und concentrirte Schwefelsäure (im Verhältniss 5:6) wirken im Wasserbad kaum, langsam bei $150-160^{\circ}$ auf einander ein; die Reactionsmasse enthielt neben unangegriffenem Diphenylamin eine Mono- und eine Disulfosäure, die mit Hilfe der Baryumverbindungen leicht von einander zu trennen sind. Das Baryumsalz der Monosulfosäure $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_2)_2$ ist nämlich in Wasser nur wenig löslich und krystallisirt in kleinen compacten Blättern, während das Ba-Salz der Disulfosäure $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}_2\text{O}_6) + 2\text{H}_2\text{O}$ von Wasser leicht gelöst wird und blumenkohlartige Massen bildet. Aehnliche Unterschiede in der Löslichkeit zeigen die Bleisalze; das Pb-Salz der Monosulfosäure $\text{Pb}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_2)_2$ bildet feine, seidenglänzende Nadeln; die Kaliumverbindung $\text{K} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_2$ wird aus Weingeist in weissen, glänzenden Blättern erhalten.

Die verschiedenen Salze wie auch die freien Säuren sind sehr beständig; letztere zerfallen in salzsaurer Lösung erst jenseits 200° hauptsächlich in Diphenylamin und Schwefelsäure.

Oxydationsmittel veranlassen charakteristische Färbungen. Wer-

den die beiden Sulfosäuren resp. ihre Salze mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht eine schön violette Lösung von der Farbe des Joddampfes; Diphenylamin erzeugt unter gleichen Umständen eine rein blaue Färbung. — Setzt man zu Lösungen der Sulfosäuren etwas Kaliumchlorat, dann überschüssige Salzsäure, so werden sie auch bei starker Verdünnung intensiv violett. — Kaliumpermanganat ruft in schwach salzsauren Lösungen der Monosulfosäure eine lebhaft grüne Farbe hervor, die, während grüne Flocken ausfallen, allmählig in Gelb übergeht.

Das Acetyldiphenylamin $N \begin{array}{l} \diagup C_6 H_5 \\ - C_6 H_5 \\ \diagdown C_2 H_3 O \end{array}$ aus Chloracetyl und

Diphenylamin erhalten, bildet grosse, perlmutterglänzende, meist keilförmig gestaltete Tafeln von Schmelzpunkt $99,5^{\circ}$.

Von Schwefelkohlenstoff wird Diphenylamin auch bei 270° noch kaum angegriffen.

Chlorkohlensäureäther und Diphenylamin geben neben salzsaurem

Diphenylamin das Urethan $N \begin{array}{l} \diagup C_6 H_5 \\ - C_6 H_5 \\ \diagdown CO. O. C_6 H_5 \end{array}$; es krystallisirt,

vorzüglich leicht aus Ligroin in schönen, farblosen Prismen, welche zuerst gegen 72° , dann, wenn längere Zeit geschmolzen worden ist, bei 66° schmelzen. Durch kochendes Anilin wird das Urethan nicht zersetzt.

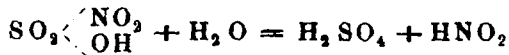
Hr. Prof. E. Kopp benutzt das Diphenylamin als sehr empfindliches Reagens zur Erkennung und auch zur quantitativen Bestimmung von salpetriger oder Salpetersäure in käuflicher Schwefelsäure.

Das Reagens wird bereitet durch Uebergiessen einiger Krystalle von Diphenylamin mit reiner Schwefelsäure, Zusatz von etwas Wasser, wodurch die Temperatur etwas erhöht und das Diphenylamin gelöst wird und Vermischen mit einer grösseren Quantität reiner Schwefelsäure. Die klare farblose Lösung erzeugt in gewöhnlicher Schwefelsäure von 60 oder 66° B. oder Kammerensäure (52° B.) selbst wenn nur Spuren von salpetriger Säure zugegen sind, auf der Stelle eine sehr schöne blaue Färbung, die beständiger als unter anderen Umständen sich Stunden, ja Tage lang unverändert hält. — Die Reaction ist wenigstens so empfindlich als die mit Eisenvitriol und leichter und angenehmer auszuführen.

Sie kann zu einer colorimetrisch-quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure benutzt werden, indem man z. B. 1 CC. der zu untersuchenden Säure und 1 CC. einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure mit einem Ueber-

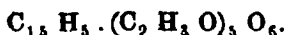
schuss des Reagens (0,1 gr. Diphenylamin im 1 Liter reiner Schwefelsäure) mischt und hierauf die eine oder andere blaue Lösung mit so viel reiner Schwefelsäure versetzt, bis die Farbenintensität beider gleich ist. — Wenn auch nicht absolut genau, ist dieses Verfahren doch für die meisten Fälle der Industrie ausreichend und unvergleichlich einfacher als andre schwer auszuführende und auch nicht absolut sichere Methoden der Bestimmung von salpetrigen Dämpfen in der Schwefelsäure.

Hr. Streiff hat auf Anrathen von Hrn. Prof. Kopp die sog. Bleikammerkrystalle benutzt, um Behufs Darstellung von salpetersaurem Diazobenzol einen regelmässigen Strom von reiner und nicht sehr erhitzter salpetriger Säure zu erzeugen. Bringt man dieselben in einen Apparat, der ein tropfenweises Zufügen von Wasser gestattet, so hat man es in der Hand, einen mehr oder weniger kräftigen Strom von salpetriger Säure oder Stickstofftrioxyd zu entwickeln, indem die Kammerkrystalle mit Wasser bekanntlich nach folgender Gleichung zerfallen:



Eine concentrirte Kammerkrystall-Lösung bereitet man in sehr einfacher Weise dadurch, dass man unter steter Abkühlung einen Strom getrocknetes Schwefeldioxyd so lange in rother auchende Salpetersäure einleitet, bis die Flüssigkeit ölig geworden und mit Wasser reichliche Mengen von salpetriger Säure entwickelt. Diese Lösung wird in eine Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Kork gebracht; durch die eine Oeffnung geht das Gasleitungsrohr, durch die andere eine Röhre, die unten in eine feine Spitze ausgezogen, nach oben mittelst eines kurzen Kautschukschlauchs mit einem kleinen Trichter in Verbindung steht; durch einen Quetschbahn an dem Kautschukschlauch kann der Wasserzusatz beliebig regulirt werden. Zweckmässig ist es, den ganzen Apparat aufzuhängen, da es nöthig ist, während des Wasserzusatzes umzuschütteln.

Hr. J. Koch, Assistent bei Hrn. Prof. Kopp, ist mit einer Untersuchung des Farbstoffs des Fisetholzes beschäftigt. Bolley erklärte das Fisetin Chevreuls für identisch mit Quercetin, indem er das vom Quercetin abweichende Verhalten des Fisetins gegen Kalilauge und Zinnchlorür auf eine geringe Beimengung desselben mit einem im Fisetholz vorkommenden rothen Farbstoff schob. Hr. Koch gelangt durch die Analyse eines sorgfältig von rothem Farbstoff gereinigten Präparates zu der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$; die Formel wird bestätigt durch die Analyse eines Acetyl-Substitutionsprodukts



Mehr Acetyl einzuführen gelang nicht.

Es unterscheidet sich sonach das Fisetin (wie auch das Luteolin) von der Quercetinsäure durch Mindergehalt von 1 At. O und stellt möglicherweise den Aldehyd derselben dar. Beim Schmelzen mit Alkali wurde eine geringe Menge weisser Nadeln erhalten, welche die charakteristische Reaction der Quercetinsäure zeigten; die Identität derselben durch Elementaranalyse festzustellen, gestattete die geringe Menge des Materials nicht. Phloroglucin konnte in der Schmelze nicht nachgewiesen werden. Mit der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes ist Hr. Koch beschäftigt und behält sich weitere Mittheilungen darüber vor.

Hr. Suter-Naef hat den Kumys (Milchwein), welcher in Davos (Ct. Graubündten) als Nachahmung des ächten russischen Kumys fabricirt wird, quantitativ untersucht.

Das spec. Gewicht beträgt bei 50° C. im Mittel 1,1286

Davoser Kumys enthält	in 100 Gramm	per Liter
Wasser	90,346	890,628 Gr.
Alkohol	3,210	36,228
Milchsäure	0,190	2,560
Zucker	2,105	23,760
Albuminate	1,860	20,991
Butter	1,780	20,089
Unorg. Salze	0,509	5,744
Freie Kohlensäure	0,177	1,997

Von altem russischem Kumys unterscheidet er sich durch seinen Gehalt an Zucker und bedeutenden Mindergehalt an Milchsäure. — Werden Alkohol und Milchsäure auf Zucker zurückgerechnet und dann mit der Analyse frischer guter Kuhmilch verglichen, so erscheint es wahrscheinlich, dass dieser Davoser Kumys einfach aus abgerahmter Kuhmilch durch Zusatz einiger Procent Zucker und Einleiten der Alkoholgährung durch Hefe dargestellt wird.

Hr. Dr. Schwalbe hat gefunden, dass ein Zusatz von Senföl zur Kuhmilch (1 Tropfen auf 20 Gr.) die Gerinnung derselben verhindert; die Mischung kann Wochen lang in halbgefüllten Flaschen während des Sommers stehen bleiben, ohne Gerinnung zu zeigen. Nach 5—7 Wochen zeigte sich das Casein umgewandelt in Albumin (Coagulation durch Kochen, das Coagulum sehr schwer löslich in concentrirter Salzsäure, Fällung durch Aether; durch sehr verdünnte Essigsäure keine Gerinnung); die Flüssigkeit reagirte stark sauer. Die Umwandlung scheint in einer Oxydation des Caseins zu bestehen. Mit Senföl vermischte Milch wurde in eine Thonzelle gebracht und diese in eine Lösung von Kaliumpermanganat gestellt; nach einigen

Tagen war reichlich Albumin entstanden. — Lässt man Senfölmilch durch eine Thonzelle filtriren unter Ersetzung des Filtrats durch eine Lösung der Milchsäure, so zeigt sich im Filtrat zuerst nur Milchalbumin, später Albumin mit Casein, zuletzt nur Casein; Milchsäure liess sich bis zum Ende der Filtration, die für 200 Gr. 6—8 Wochen dauerte, im Filtrat und im Thonzelleninhalt nachweisen; die Milchkügelchen bleiben als sehr feste Butter in der Thonzelle zurück.

79. H. Schiff, aus Florenz den 18. März 1872.

Seit mehr als einem halben Jahre sind Ihnen keine Berichte mehr über hiesige chemische Leistungen zugekommen. Mit Vergnügen komme ich daher Ihrer desfallsigen Aufforderung entgegen, Ihnen von Zeit zu Zeit solche Berichte zugehen zu lassen. Mögen dieselben auch auf diesem Gebiete dazu beitragen, die Beziehungen enger zu knüpfen, welche sich auch in anderer Hinsicht zwischen beiden Ländern stets inniger zu gestalten scheinen. Obwohl mein heutiger Bericht eine ziemliche Spanne Zeit zu umfassen hätte, so ist doch die Ernte keine besonders reichliche. Während der Sommermonate tritt hier gewöhnlich vollkommener Stillstand in den Arbeiten ein und besondere Umstände, welche hier zu erwähnen nicht der Ort ist, haben noch dazu beigetragen, die Zahl der Arbeiten im vergangenen Sommer noch mehr zu vermindern. Einzelne derselben haben bereits auf anderem Wege Eingang in die deutsche Journalliteratur gefunden, so zunächst eine Arbeit von Pisati und Paternò über Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichloraldehyd (*Zeitschr. f. Chem.* 1871, pag. 385), eine Mittheilung von Pratesi über Sulfanilsäure (diese Berichte 1871, pag. 970. 978) und andere.

Prof. Campani (Siena) theilt in der *Gazz. chim. ital.* p. 469 mit, dass er Eisen und Mangan sowohl in den Blutkörperchen als auch in dem klaren Serum des Ochsenbluts gefunden habe, bei weitem reichlicher jedoch in der Asche der Körperchen. — Derselbe macht darauf aufmerksam, dass ammoniakalische Carminlösung im Spektrum dieselben Absorptionsbänder hervorrufe wie wässrige Blutlösung. Wässrige Carminlösung zeigt die Bänder nicht, ebensowenig wässriger oder ammoniakalischer Krappauszug. — Campani hat auch aufs Neue bestätigt, dass bei der spontanen Zersetzung der Blausäure sich Harnstoff bilde. — Eine von Peloggio vorgeschlagene Jodreaction, welche auf Elektrolyse der mit Stärkekleister und HCl versetzten Flüssigkeit beruht, findet Campani viel weniger empfindlich als die gewöhnlichen Jodreactionen mit Bromwasser und Stärke oder Schwefelkohlenstoff.