

A. Cossa hat das *Ebullioscop* von Malligand bezüglich seiner alkoholometrischen Angaben mit denjenigen eines geprüften Alkoholometers und, für Weine, mit den nach der Destillationsmethode erhaltenen Werthen verglichen und dabei technisch hinlänglich genaue Resultate erhalten. Er ist indessen der Ansicht, dass aus verschiedenen Gründen dennoch die Destillationsmethode in der Alkoholometrie unbedingt verzu ziehen sei.

Das 11. und 12. Heft des IX. Bandes der *Enciclopedia chimica* enthält eine von Ihrem Correspondenten verfasste und bis in die letzte Zeit vollständige Monographie der Salicylverbindungen.

Eine Abhandlung von L. Gabba und O. Textor über den Einfluss des Wassers in der Seidenindustrie hat mehr ein rein technisches Interesse. Die Abhandlung enthält reichliche Analysen von Wasser und von bezüglichen Rohprodukten.

N. Tessari giebt in einer besonderen Abhandlung die ausführliche Darlegung eines Planes für einen auf modernen Principien basirten chemischen Unterricht an höheren Realschulen, wie er ihn in der betreffenden Anstalt in Rovereto (Wälschtyrol) zur Ausführung bringt.

24. R. Gnehm, aus Zürich, Januar 1877.

Sitzungen der chemischen Gesellschaft am 20. November und 18. Dezember 1876.

Hr. Lunge zeigte mehrere Proben von Hartglas vor und suchte die Widerstandsfähigkeit derselben gegen plötzlich eintretende grössere Temperaturdifferenzen nachzuweisen. In einem Glase von der Form des gewöhnlichen Tischglases konnte Wasser über freier Gasflamme zum Kochen gebracht werden; das kochende Wasser entfernt und rasch durch frisches Brunnen- oder Schneewasser ersetzt, brachte dem Glase keinen Schaden bei. Durch Stoss etc. scheinen diese Gläser leichter zerstörbar zu sein.

Hr. E. Schulze theilte aus einer Untersuchung über die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Runkelrüben, welche er in Verbindung mit Hrn. A. Urich ausgeführt hat, Einiges mit. Der Zweck der Untersuchung war, möglichst vollständigen Aufschluss über die Verbindungsformen, in denen der Stickstoff in den Runkelrüben enthalten ist, zu gewinnen und zugleich auch die einzelnen stickstoffhaltigen Stoffe wenigstens annähernd der Quantität nach zu bestimmen.¹⁾ Der

¹⁾ Die Untersuchung erstreckte sich ferner auch auf die Umwandlungen, welche die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Rübenwurzeln im 2. Vegetationsjahre (während des Austreibens der Rüben) erleiden. Ein ausführliches Referat über die gesammten Resultate wird in den „Landwirthsch. Versuchsstationen“, Bd. XX publicirt werden.

Saft der untersuchten Rüben enthielt neben Eiweissstoffen, Nitraten, Spuren von Ammoniaksalzen und Betain in relativ beträchtlicher Menge ein Glutaminsäure-Amid. Dasselbe liess sich nicht direct gewinnen (der Rübensaft sowohl, als die Diffusate aus demselben gaben beim Eindampfen auf ein geringes Volumen bei wochenlangem Stehen nur Salpeter-Krystalle); auf sein Vorhandensein war jedoch aus dem Umstande zu schliessen, dass aus dem zuvor mit HCl gekochten Rübensafte Glutaminsäure dargestellt werden konnte.¹⁾

Die letztere zeigte jedoch in ihrem Verhalten einige Verschiedenheiten von der aus Eiweissstoffen dargestellten Glutaminsäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 188 bis 190°, während die von Ritthausen aus Kleberproteinstoffen, Legumin oder Conglutin erhaltene Glutaminsäure schon zwischen 135 und 140° schmolz. Ferner krystallisirte sie in der Regel in kleinen farblosen Blättchen, welche nicht regelmässig ausgebildet waren — also in einer Form, welche für Glutaminsäure aus Eiweissstoffen bis jetzt nicht beobachtet zu sein scheint. Diese Blättchen verwandelten sich aber beim Umkrystallisiren zuweilen in grössere, regelmässig ausgebildete, glänzende Tafeln, welche nach einer Bestimmung des Hrn. A. Arzruni in Strassburg dem rhombischen Systeme angehören. Aus unreinen Lösungen krystallisirte die Säure meistens in solchen Tafeln und neben denselben wurden zuweilen auch Tetraeder beobachtet, welche aber beim Umkrystallisiren in andere Formen übergingen (nach Ritthausen's Angaben krystallisirt die aus Eiweissstoffen dargestellte Glutaminsäure in rhombischen Oktaedern und Tetraedern, welche beim Umkrystallisiren häufig in unregelmässige rhombische Krystalle übergehen).

Im Hinblick auf die beobachteten Verschiedenheiten glaubten die Verfasser anfangs, dass die von ihnen erhaltene Amidosäure mit Glutaminsäure nur isomer, nicht identisch sei. Indessen zeigten die salzsaure Verbindung der Säure und das zweibasische Baryumsalz derselben die Eigenschaften, welche Hlasiwetz und Habermann für die entsprechenden Glutaminsäure Verbindungen angegeben haben und auch das Kupfersalz zeigte grosse Aehnlichkeit mit dem einen der von Ritthausen beschriebenen Kupfersalze der Glutaminsäure.

Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, behandelten die Ver-

¹⁾ Die Abscheidung derselben wurde in folgender Weise ausgeführt: Der Rübensaft wurde mit Bleiessig ausgefüllt, das Filtrat mehrere Stunden mit HCl gekocht und dann mit Bleiessig oder Bleizucker-Lösung im Ueberschuss versetzt. Das Filtrat von Chlorblei wurde mit viel Alkohol vermischt. Es schied sich glutaminsaures Blei aus, gemengt mit Chlorblei und einer ganz geringen Menge von asparaginsaurem Blei. Die Bleisalze wurden durch H_2S zersetzt, das Filtrat vom PbS (nach Entfernung der vorhandenen HCl vermittelst Ag_2O) auf ein geringes Volumen verdunstet. Glutaminsäure schied sich in Krystallkrusten aus. Die Mutterlauge lieferte ein wenig Asparaginsäure. Zur Reinigung wurde die Glutamin- in das Cu-Salz verwandelt und letzteres durch H_2S zersetzt.

fasser die Amidosäure mit HNO_2 und reducirten die entstandene Oxy-säure mit HJ^1). Wenn der fragliche Körper Glutaminsäure war, so musste er bei solcher Behandlung normale Brenzweinsäure liefern²); lag dagegen eine mit Glutaminsäure nicht identische, sondern nur isomere Verbindung vor, so war zu erwarten, dass statt der normalen Säure eine andere Brenzweinsäure erhalten würde. Die Verfasser konnten nur eine beschränkte Menge von Material für den Versuch verwenden; sie vermochten aber doch mit Hilfe der Angaben, welche Markownikoff vor Karzem für die Eigenschaften der vier verschiedenen Brenzweinsäuren gemacht hat³), zu constatiren, dass die in der beschriebenen Weise erhaltene Verbindung normale Brenzweinsäure war. Dieselbe besass den Schmelzpunkt und die Krystallform der normalen Säure und auch das Zinksalz zeigte die höchst charakteristischen Eigenschaften des von Markownikoff beschriebenen normalen, brenzweinsäuren Zinkes.

Daraus folgt also, dass die fragliche Amidosäure normale Amidobrenzweinsäure oder Glutaminsäure war. Dass dieselbe einen höheren Schmelzpunkt zeigte, als die aus Eiweissstoffen dargestellte Glutaminsäure, hat vielleicht seinen Grund in einer grösseren Reinheit der untersuchten Krystalle.

Im Rübensaft war die Glutaminsäure nicht in freiem Zustande und auch nicht in Form von Salzen vorhanden; denn es wurde keine Glutaminsäure erhalten, als der Saft, ohne zuvor mit HCl gekocht zu sein, in der früher beschriebenen Weise verarbeitet wurde. Das Kochen mit HCl war also nöthig, um die Glutaminsäure ausfällbar zu machen. Da nun unter der Einwirkung der HCl gleichzeitig ein Ammoniak Salz entstand, so ist die Annahme berechtigt, dass ein Amid der Glutaminsäure im Rübensaft vorhanden war. Am wahrscheinlichsten ist es wohl, dass eine dem Asparagin homologe Verbindung von der Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_2$ (Glutaminsäure-Amid oder Glutamin) sich vorfand. Allerdings ist diese Verbindung bis jetzt noch nicht dargestellt worden⁴); die Möglichkeit ihrer Existenz kann aber wohl nicht bezweifelt werden. Sie scheint in Wasser leicht löslich zu sein, da es nicht gelang, sie aus dem Rübensaft oder aus den Diffusaten desselben durch Krystallisation zu gewinnen.

Wenn man annimmt, dass das beim Kochen des Rübensaftes mit HCl gebildete Ammoniak ausschliesslich durch Zersetzung des Glut-

¹) Dieser Versuch wurde unter Mitwirkung von Hrn. J. Barbieri ausgeführt.

²) Nach den Untersuchungen Markownikoffs, Annal. Chem.-Pharm., Bd. 182, 3. Heft.

³) A. o. a. O.

⁴) Bei der Behandlung von Glutaminsäure-Aethyl-Aether mit Ammoniak erhielt Habermann nicht Glutamin, sondern Glutimid- $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (Annal. Chem. Pharm., Bd. 179, S. 248).

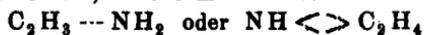
amins entstanden ist¹⁾, so kann man aus der Menge des ersteren die vorhanden gewesene Glutamin-Menge berechnen. Die Rechnung ergab, dass der Saft der für die Untersuchung verwendeten Rüben durchschnittlich 0.45 pCt. Glutamin enthielt. Es würden dann 40 bis 45 pCt. vom Gesamtstickstoff des Saftes auf das genannte Amid fallen.

Der Vortragende erinnerte schliesslich daran, dass Scheibler schon vor längerer Zeit aus der Zuckerrüben-Melasse ausser Asparaginsäure auch eine Säure von der Zusammensetzung der Glutaminsäure dargestellt hat²⁾. Er scheint aber die Eigenschaften derselben bis jetzt nicht genau untersucht zu haben.

Herr Ed. Schaer berichtete über einige namentlich den Aggregatzustand, die Löslichkeitsverhältnisse und den Geschmack betreffende Unterschiede der im Handel vorkommenden und medizinisch verwendeten Salicylsäuren und wies eine Reihe von Präparaten vor, darunter die in neuester Zeit auf den Präparatenmarkt gelangte, durch Dialyse gereinigte Salicylsäure von sehr schönem Aussehen und grosser Reinheit, sowie eine durch Anwendung überhitzten Wasserdampfes sublimirte Säure von schön krystallinischer Structur. Letztere Reinigungsmethode scheint behufs Trennung reiner flüchtiger Verbindungen aus unreinen Gemischen mehr und mehr an Bedeutung zu gewinnen; sie wurde von dem Vortragenden durch Vorweisung eines weiteren Präparates illustriert, welches eine Probe blendend weissen, dem Caffein ähnlich krystallisirten Bergapten darstellte, die jenem Principe gemäss von Staatsapotheker P. Perrenoud in Bern nach besonderer Methode rein isolirt und freundlichst mitgetheilt worden war.

Schliesslich wurde nach gedrängtem historischen Rückblick auf die Einführung der Salicylsäure und ihrer Verbindungen in die Heilkunde auf einige noch offene Fragen hinsichtlich der antiseptischen und antipyretischen Wirkungen der Säure und ihrer Salze hingewiesen.

Herr W. Knecht hat im Laboratorium des Hrn. V. Meyer die merkwürdige Substanz darzustellen versucht, welche Natanson durch trockene Destillation der von ihm aus Aethylenchlorid und wässerigem Ammoniak erhaltenen Ammoniumbase gewonnen und Acetylammin genannt hat. Auf Grund vollständiger Analysen sowie der Dampfdichtebestimmung hatte Natanson diesem Körper die Formel C_2H_3N ertheilt, welche man weiter in



hätte auflösen können. Auf jeden Fall musste es höchst auffällig erscheinen, dass ein Körper von so einfacher Zusammensetzung den von

¹⁾ Dass diese Annahme nicht streng richtig ist, ergibt sich daraus, dass der Rübensaft neben Glutaminsäure eine ganz geringe Menge von Asparaginsäure liefert — was auf einen geringen Asparagin-Gehalt des frischen Saftes schliessen lässt.

²⁾ Diese Berichte, Bd. 2, S. 296.

Natanson beobachteten hohen Siedepunkt 218° C. zeigen sollte, während das, nur durch eine Differenz von H_2 in seiner Zusammensetzung von ihm unterschiedene Aethylamin bei mässiger Zimmerwärme gasförmig ist. (S. P. 18° C.) Hr. Knecht ist es nicht gelungen, Natanson's Angaben zu bestätigen, obwohl er genau nach dessen Vorschrift arbeitete. Das durch trockene Destillation gewonnene basische Oel ging zwar bei der Darstellung ungefähr zwischen 200 und 230° über, aber als es, von dem reichlich gebildeten Ammoniak befreit und getrocknet, nochmals rectificirt wurde, zeigte es sich, dass dasselbe eines constanten Siedepunktes völlig entbehrte; es begann schon bei ca. 120° zu sieden, während der Siedepunkt schliesslich weit über 300° stieg. Dabei bräunte es sich und gab Ammoniak aus. Je öfter es rectificirt wurde, desto mehr schrumpften die um 220° siedenden Antheile zusammen, und bald ging nur ein äusserst geringer Theil des ganzen bei sehr rasch steigendem Thermometer zwischen 200 und 230° über. Es ist danach wohl sehr wahrscheinlich, dass das von Natanson für einheitlich gehaltene Produkt eine complicirte Mischung von Basen war, welche wohl jedenfalls den Produkten der Einwirkung des Ammoniaks auf das Aethylenbromid nahe stehen.

Herr Zetter beschäftigt sich im Universitätslaboratorium mit Untersuchungen über das Phenanthren. Er hat mit dem Studium der Halogenderivate dieses Körpers begonnen. Zunächst erhielt er bei erschöpfender Chlorirung einer Eisessiglösung des Phenanthrens in der Kälte die nadlig krystallisirte Verbindung $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_4$, welche also ein Additions- und Substitutionsprodukt vorstellt und ihr Analogon beim Anthracen findet. Weitere Mittheilungen sollen bald folgen. Ebenso sind das Anthracen, Anthrachinon und Alizarin auf die höher halogenirten Derivate in Untersuchung genommen.

Einige andere Vorträge von Hr. V. Meyer über einen „Vorlesungsversuch“ etc. und von Hr. W. Weith sind in den Berichten erschienen oder werden von den HH. Verf. der Gesellschaft direct mitgetheilt werden.

25. A. Henninger, aus Paris, 13. Januar 1877.

Akademie, Sitzung vom 11. December.

Hr. E. Peligot veröffentlicht Studien über die Zusammensetzung des antiken Glases und Krystallglases. Die Analyse verschiedener Glasgegenstände, welche bei Antun aufgefunden wurden und wahrscheinlich aus dem zweiten Jahrhundert stammen, ergab folgende Resultate: