Das Hexabromhomoeosin färbt Seide roth, indessen in etwas ziegelrothen Nuancen, die Hexamidoverbindung, mit Alkali versetzt, endlich röthlichviolett, indessen ebenfalls nicht rein und schön.

An eine technische Verwendung ist kaum zu denken, so lange wenigstens nicht das Orcin fabrikmässig aus dem Toluol erzeugt werden kann.

Graz, im März 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber die Bildung von Platinverbindungen und ein neues Kaliumplatindoppelsalz von Lucius Pitkin (Amer. chem. soc. I, 472). Platinchloridlösung wird durch Bromkalium gefällt unter Bildung einer Chlorbromplatinverbindung 2K Br, Pt Cl₄. Kocht man Platinchlorid mit überschüssiger Bromkaliumlösung, so bildet sich ein Doppelbromid 2K Br, PtBr₄. Eigenthümlich sind Farbenveränderungen von Gelb in Roth und von Hellroth in Dunkelroth, welche an der Chlorbromverbindung bei einem wechselnden Zusatz von Salzsäure, an dem Doppelbromid während der fractionirten Krystallisation wahrgenommen werden, ohne dass dabei ein Wechsel in der Zusammensetzung eintritt.

Notiz über die Bildung von Ozon bei der langsamen Oxydation des Phosphors von Herbert McLeod (Chem. Society 1880, I, 118). Um zu entscheiden, ob die active Substanz, welche bei der Oxydation des Phosphors entsteht, Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd ist, wurde mit feuchtem Phosphor in Berührung gewesene Luft durch eine 12 Zoll lange, mit Glas- oder Bimsteinstückchen gefüllte U-Röhre geleitet, die nach der Reihe mit Sodalösung, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat beschickt wurde. Die durch diese Röhre geleitete Luft war in allen Fällen im Stande, Jodkaliumstärkekleister zu bläuen und erwies sich somit als ozonhaltig, da Wasserstoffsuperoxyd von den genannten Reagentien mit Leichtigkeit zersetzt wird. Ob neben Ozon nicht auch H2 O2 entsteht, bleibt dahingestellt; nach einem Versuch wenigstens zerstören sich die beiden Substanzen nicht gegenseitig, wenn eine geringe Menge einer Säure zugegen ist. Schotten.

Ueber Ammoniumnitrit und die bei der Ozonisation der Luft durchfeuchten Phosphor erhaltenen Nebenprodukte von A. R. Leeds (Ann. Chem. 200, 286). Bei der Ozonisation der Luft durch feuchten Phosphor ist am Schlusse der Operation kein Ammoniumnitrit vorhanden, sondern nur sehr geringe Spuren von Ammoniumnitrat, so dass vielleicht Stickstoff zunächst mit einem frei werdenden Sauerstoffatom sich zu N₂O verbindet, welches dann in Ammoniumnitrat übergehen würde. Ferner ist das Hauptprodukt der Oxydation des Phosphors nicht phosphorige Säure, sondern Phosphorsäure und endlich bestehen die weissen Nebel, die über dem feuchten Phosphor sich bilden, nicht aus Ammoniumnitrit, sondern hauptsächlich aus Phosphorsäureanhydrid.

Wirkung der Wärme auf Metalle im luftleeren Raum von T. A. Edison (Monit. scient. 1880, 210). Sehr dünne Platindrähte erleiden, wenn sie in der Wasserstoffflamme oder durch den elektrischen Strom zu heftigem Glühen gebracht werden, einen Gewichtsverlust indem Platin entweicht; denn wird das elektrische Glüben in einem Glasgefässe vorgenommen, so bedecken sich die Wände mit einem schwarzen Anflug von Platin. Nach des Verfassers Meinung ist diese Wanderung der Metalltheilchen nicht durch die Hitze, sondern durch die Reibung der das Metall umgebenden Gase hervorgerufen, weil einerseits die Wände eines luftleeren Glasgefässes, in welchem Platindraht zum elektrischen Glühen erhitzt wird, keinen Anflug zeigen und andererseits im luftgefüllten Glasgefässe von einem mit Maguesiumoxyd überzogenen glühenden Platindraht Magnesiumoxyd sich auf die Wände des Gefässes überträgt. Werden Platindrähte schnell zum heftigen Glühen gebracht, so zeigt sich ihre Oberfläche unter dem Mikroskop betrachtet, rauh und rissig, werden sie dagegen langsam und unter wiederholtem Erkalten zu immer höheren Temperaturen im Vacuum erhitzt, so bleibt die Oberfläche blank, sie halten höhere Temperaturen aus ohne zu schmelzen und besitzen grössere Härte als zuvor. Dies Verhalten ist einem Einschluss von Luft in den Poren des Metalles zuzuschreiben, welche beim schnellen Entweichen die Masse des Metalles lockert, während nach langsamem Austreiben des Gases das Metall compacter wird als zuvor. Gabriel.

Ueber das specifische Volum des Krystallwassers von T. E. Torpe (Chem. Society 1880, I, 102). Die Beobachtungen früherer Forscher über die specifischen Volume der Sulfate der Magnesiagruppe von verschiedenem Wassergehalt werden vervollständigt. Es ergiebt sich für

Wie die ungleichen Differenzen zwischen den obigen Werthen zeigen, variirt der Grad der Verdichtung in welchem sich das mit dem Salze verbundene Wasser vorfindet, nach der Anzahl der gebundenen Moleküle. Die Aufnahme des ersten Moleküls Wasser erfolgt unter der grössten, des sechsten und siebenten unter der geringsten Verdichtung.

Thermochemische Untersuchungen XXX. Ueber die kohlensauren Salze von J. Thomsen (Journ. pr. Chem. N. F. 21, 38).

Thermochemische Untersuchungen XXXI. Die wichtigsten Resultate der Untersuchungen über die Affinitätsphenomene der Metalle von J. Thomsen (Journ. pr. Chem. N. F. 21, 46). Beide Abhandlungen lassen sich im Auszuge nicht wohl wiedergeben, es muss daher auf die Originale verwiesen werden.

Ueber das Atomgewicht des Antimons von F. Kessler (Journ. pr. Chem. N. F. 21, 114). Die Abhandlung ist im wesentlichen bereits entbalten in diesen Berichten XII, 1044.

Bemerkungen über die neuen Metalle aus dem Gadolinit und dem Samarskit von M. Delafontaine (Compt. rend. 90, 221). Es wird die Ansicht ausgesprochen, dass von den Erden: Mosandrin, Philippin, Ytterbin, Decipin, Scandin, Holmin, Thulin und Samarin nur für Ytterbin, Decipin und Philippin die Existenz sicher festgestellt sei. Samarin verlange weitere Untersuchung, da es dem Decipin in seinen Spectralerscheinungen sehr ähnlich sei, Holmin und Thulin seien mindestens nicht rein dargestellt worden, das Holmin sei vielmehr möglicherweise unreines Philippin; Mosandrin aber existire nicht.

Künstliche Erzeugung von Skorodit von Verneuil und Bourgeois (Compt. rend. 90, 223). Wird Eisendraht mit 50 procentiger Arsensäurelösung 8 Tage lang auf 140—150° erhitzt, so bilden sich auf ihm Krystalle von arseniger Säure und von Skorodit aus, welche durch Ammoniak getrennt werden können. Wasserstoff wird dabei nicht frei. Die Eigenschaften des künstlichen Skorodits stimmen völlig mit denen des natürlichen überein.

Organische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids von E. Drechsel (Journ. pr. Chem. 21, 77). Ein gutes Verfahren zur Darstellung des Cyanamids besteht darin, dass man 3 Th. cyansaures Kalium mit 2 Th. wasserfreien Chlorcalciums bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung zusammenschmilzt. Die erkaltete Masse wird zerkleinert, mit kaltem Wasser ausgezogen, die filtrirte Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Der Niederschlag von Silbercyanamid wird abfiltrirt, dann durch verdünnte Salzsäure zersetzt; die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung des Cyanamids wird im Wasserbade einge-

dampft, bis sie krystallinisch erstarrt. Ein geeignetes Material zur Darstellung des Cyanamids bilden ferner die bei der Bildung des Sulfoharnstoffs durch Erhitzen des Rhodanammoniums erhaltenen Rück-Dieselben werden in einer Porzellanschale erhitzt, bis sie völlig fest geworden sind. Das so erhaltene, rohe Melam wird gepulvert und mit dem gleichen Gewicht gebrannten Kalks vermischt in einem bedeckten, hessischen Tiegel zur hellen Rothgluth erhitzt. Die erkaltete Masse wird gepulvert und unter Umrühren in kaltes Wasser eingetragen, abfiltrirt, und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt; wenn die Lösung concentrirt ist, scheidet sich cyamidokohlensaures Calcium aus. Die ganze Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt: Calciumcarbonat scheidet sich ab, aus der filtrirten Lösung wird durch Eindampfen das Cyanamid gewonnen. Ausbeute ca. 15 pCt. des angewandten Rhodanammoniums. - Wird Stickgas über glühendes, reines Cyankalium geleitet, welches in einer Verbrennungsröhre sich befindet, in der gleichzeitig Natrium verdampft wird, so bildet sich Kaliumnatriumcyanamid, KCN + N + Na = K Na C N₂. - Das Cyanamid wurde in dem wässerigen Auszug der Cyankaliumschmelze in Form seines Silber-, Kupfer- und Bleisalzes nachgewiesen. Bariumoxycyanid, (Ba CN)2 O - aus einer methylalkoholischen Lösung von wasserfreiem Baryt mit Blausäure, durch Erhitzen des primär gebildeten Bariummethoxylcyanids, Ba (CN) OCH₃, auf 1000 erhalten - verhält sich analog dem Cyankalium, indem es beim Glühen im Stickgasstrom Cyanamid liefert. Ebenso verhielt sich Cyanbarium, erhalten durch Ueberleiten von Cvangas über Bariumamalgam. Umgekehrt liefert Cyanamid bei vielen Reactionen wieder leicht Cyanide. Kaliumnatriumcyanamid, dargestellt durch Zusammenschmelzen von Natriumamid (2 Mol.) mit cyansaurem Kalium (1 Mol.) im Stickstoffstrom, lieferte durch Erhitzen mit Zuckerkohle wieder Cyankalium. Auch Natriumamid giebt beim Zusammenschmelzen mit Kohle im Wasserstoffstrom Cyannatrium. Döbner.

Ueber die directe Vereinigung des Cyans mit Wasserstoff und mit Metallen von H. Berthelot (Bull. soc. chim. XXXIII, 2). Cyan und Wasserstoff zu gleichen Volumen gemischt und mehrere Stunden in geschlossenen Röhren auf 500—550° erhitzt, vereinigen sich zum grössten Theil zu Cyanwasserstoffsäure, nur ca. 4 des Cyans geht in Paracyan über. Bei niedrigerer Temperatur und gleichzeitig längerer Operationsdauer bleibt ein Theil des Cyan unverbunden zurück, bei höherer Temperatur tritt freier Stickstoff auf, der aber nicht von Zersetzung anfänglich gebildeter Cyanwasserstoffsäure herrührt, da diese ohne Zersetzung bis auf 550° erhitzt werden kann. Zink vereinigt sich sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° mit Cyan, dagegen wird Cadmium gar nicht in der Kälte und sehr unbedeutend bei 100° angegriffen. Kupfer und

Blei geben erst gegen 500-550° Spuren von Cyaniden, gleichzeitig bildet sich eine kohlige Masse, während freier Stickstoff auftritt. Den beiden letztgenannten Metallen schliesst sich in einem gewissen Grade das Eisen an. Quecksilber und Silber verbinden sich bei keiner Temperatur direct mit Cyan und zeigen im Uebrigen die bei Kupfer und Blei beobachteten Erscheinungen.

Ueber Aethylharnstoff und einige seiner Derivate von R. Leuckart (Journ. pr. Chem. 21, 1). Ein genauerer Vergleich des durch Erhitzen von cyansaurem Kalium mit schwefelsaurem Aethylamin dargestellten Monoäthylharnstoffs mit dem durch Einwirkung von Cyansäureäthyläther auf Ammoniak entstehenden bestätigte die Identität beider Substanzen (Schmelzp. 92°). Mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd resp. Silberoxyd giebt der Aethylharnstoff wie der Harnstoff selbst Verbindungen; mit Chlorkohlensäureäther behandelt, geht er in einen Aethylallophansäureäther über, welcher beim Erhitzen mit Anilin ein bei 210° schmelzendes Diphenylbiuret und Aethylamin liefert. Der mittelst Acetylchlorid dargestellte Acetyläthylbarnstoff schmilzt bei 120°, der entsprechende Benzoyläthylharnstoff bei 168°.

Ueber die Produkte der Reaction von Chlorkohlensäureäther auf einige Aminbasen von L. Schreiner (Journ. pr. Chem. 21, 124). Eine starke, wässerige Methylaminlösung, auf Chlorkohlensäureäther wirkend, erzeugt den Methylamidoameisensäureäther, eine bei 170° siedende, farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit. Der analog dargestellte Aether aus Aethylamin siedet bei 175—176°, aus Propylamin bei 186°, aus Dimethylamin bei 139—140°.

Ueber Hydroxyvaleriansäuren und Angelicasäuren von W. v. Miller (Ann. Chem. 200, 261) ist in den Berichten (X, 2036, XI, 1526, 2216; XII, 1542, 1544) bereits mitgetheilt.

Ueber einige Aethylenderivate des Phenols und der Salicylsäure von A. Weddige $(Journ.\ pr.\ Chem.\ 21,\ 127)$. Aethylendiparanitrophenol, C_2 H_4 $(OC_6$ H_4 $NO_2)_2$, durch Erhitzen von Paranitrophenolnatrium mit Aethylenbromid auf 140° erhalten, krystallisirt aus Weingeist in kleinen, bei $142-143^\circ$ schmelzenden Nadeln. Durch Reduction wird es in eine, in röthlichen Nadeln krystallisirende Base, wahrscheinlich das entsprechende Amidoprodukt, übergeführt. Neben dem Aethylendiparanitrophenol entsteht Bromäthylnitrophenol, C_2 H_4 Br. OC_6 H_4 NO_2 , welches bei $62-63^\circ$ schmelzende, schwach gelblich gefärbte Tafeln bildet. Aetbylendiorthonitrophenol schmilzt bei $162-163^\circ$, die durch Reduction daraus erhaltene Base bei $127-128^\circ$. Bromäthylorthonitrophenol schmilzt bei $38-40^\circ$. Aethylendisalicylsäureäther, C_2 H_4 $(OC_6$ H_4 CO_2 C_2 H_5)2, bildet dicke, bei $96-97^\circ$ schmelzende Blättchen und giebt bei der Verseifung Aethylendisalicyl-

säure, C₂H₄(OC₆H₄CO₂H)₂, welche aus heissem Wasser in langen, bei 151—152° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Ueber das Camphen des Borneols und des Camphers von J. Kachler und F. V. Spitzer (Ann. Chem. 200, 340). Durch vergleichende Versuche wurde dargethan, dass das aus Borneolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, durch Erhitzen mit Wasser erhaltene Camphen, $C_{10}H_{16}$ (Schmp. 51°, Sdp. 160—161°), identisch ist mit dem durch Einwirkung von Natrium auf Campherdichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, gewonnenen Camphen, welches nur durch eine wasserstoffreichere und höher schmelzende Verbindung verunreinigt ist. Beide vereinigen sich mit Salzsäure zu demselben Borneolchlorid. Das Camphenchlorhydrin wird durch Silberacetat in Borneolacetat (farblose, bei 221° siedende Flüssigkeit) und letzteres durch Verseifen in Borneol übergeführt. Ebenso wird das Camphen selbst beim anhaltenden Erhitzen mit verdünnten Säuren zum Theil in Borneol verwandelt. Bei der Oxydation liefert es Campher. Endlich wird durch die Einwirkung von Chlor auf Camphenchlorhydrin Campherdichlorid erzeugt.

Ueber α - und β -Phenanthrencarbonsäure mit Bemerkungen über die Constitution des Phenanthrens von F. R. Japp (Chem. Society 1880, I, 83). Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phenanthren entstehen zwei isomere Sulfosäuren, deren Kalksalze sich durch ihre verschiedene Löslichkeit von einander trennen lassen. Durch Destillation der aus den Kalksalzen gewonnenen Kalioder Natronsalze mit Blutlaugensalz erhält man Nitrile, welche durch alkoholisches Kali in Phenanthrencarbonsäuren übergeführt werden. Die a-Phenanthrencarbonsäure aus dem schwer löslichen Kalksalz ist von Japp und Schultz schon beschrieben (diese Berichte X, Sie schmilzt bei 266°; damals wurde 260° angegeben. Die β-Säure aus dem leicht löslichen Kalksalz krystallisirt aus Eisessig in sternförmig gruppirten, farblosen Nadeln; sie ist sublimirbar; sie liefert ein gut krystallisirendes Natrium- und Bariumsalz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 250-252°. Bei der Oxydation der β-Säure mit Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung entsteht unter Abspaltung won Kohlensäure Phenanthrenchinon, während die α-Säure Phenanthrenchinoncarbonsäure lieferte. In der β-Säure hängt also die Carboxylgruppe an einem der Kohlenstoffatome, welche im Chinon mit Sauerstoff verbunden sind. Die Bildung von zwei Sulfosäuren aus dem Phenanthren spricht dafür, dass auch der Aethylenrest [---HC == CH---] in einem Benzolkern [---CH== CH---] liegt, so dass im Phenanthren drei Kerne miteinander verkettet wären. Diese Annahme macht Ladenburg's prismatische Auffassung unmöglich, da man nicht drei Prismen so zusammenstellen kann, dass vier Kohlenstoffatome in der Orthostellung stehen. C. Schotten.

Ueber einige Derivate der Phenylessigsäure von P. Ph. Bedson (Chem. societ. 1880, I, 90). Das Hauptprodukt der Nitrirung der Phenylessigsäure ist Paranitrophenylessigsäure (Schmp. 150 - 151°); sie wird aus ihrem schwer löslichen Bariumsalz abgeschieden und durch Umkrystallisiren gereinigt. Ihr Methyläther schmilzt bei 54 - 550, der Aethyläther bei 62 - 640. Bei der Oxydation liefert sie Paranitrobenzoësäure, mit Zinn und Salzsäure reducirt Paraamidophenylessigsäure (Schmp. 199 - 2000). neben der Paranitrosäure sich bildende und in deren Mutterlaugen enthaltene Orthonitrophenylessigsäure (Schmp. 137 - 1380) liefert bei der Oxydation Orthonitrobenzoësäure, bei der Reduction Oxindol. Durch Bromiren der Phenylessigsäure nach der Methode von Barth und Weselsky mittels HgO und Br entstehen Para- u. Orthobromphenylessigsäure. Das Rohprodukt der Bromirung mit Brom im geschlossenen Rohr mehrere Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt lieferte eine zweifach gebromte Säure. der Nitrirung des gebromten Rohprodukts entstehen drei isomere Bromnitrosäuren, die durch Reduction in die entsprechenden Broma midos äuren übergehen. Die eine der Bromuitrosäuren (Schmp. 113 -- 1140) ist durch Oxydation in p-Brom-m-Nitrobenzoësäure übergeführt worden.

Einige neue Azofarbstoffe von James H. Stebbins (Americ. chem. soc. I, 465). Durch Vermischen einer alkoholischen Lösang von Pikrinsäure mit einer wässerigen Lösung von Diazobenzolnitrat erhält man nach kurzer Zeit braune lange Nadeln der Verbindung C₆ H₅ N = N. C₆ H (NO₂)₃ OH, unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser unter partieller Zersetzung, ebenso in warmem Alkohol mit schön gelber Farbe löslich. Beim Mischen einer alkalischen Pyrogallollösung mit 1 Mol. Diazobenzolnitrat in wässeriger Lösung entsteht ein rother Niederschlag von Azobenzolpyrogallol $C_6 H_5 N = N \cdot C_6 H_2 (OH)_3$, welches aus Eisessig und Nitrobenzol in rothbraunen Nadeln krystallisirt und in alkoholischer Lösung Wolle und Seide goldgelb färbt. Eine alkalische Phloroglucinlösung giebt mit Sulfodiazobenzol einen Orangefarbstoff. Eine Lösung von α-Toluylendiamin vom Schmp. 990 giebt mit Diazobenzolnitrat feine rothe Nadeln des Nitrats der Verbindung $C_6 H_5 N = N.C_6 H_2 (NH_2)_2 CH_3$. Die durch Ammoniak abgeschiedene freie Base bildet gelbe Krystalle. Salzsaures Diazonaphtalin in wässeriger Lösung giebt mit einer alkoholischen Lösung von Naphtylendiamin einen braunen, in Nadeln krystallisirenden Farbstoff C₁₀ H₂ N = N. C₁₀ H₅ (NH₂)₂. HCl. Eine alkalische Lösung von Kresolsulfosäure giebt mit einer Lösung von Diazobenzolnitrat die Verbindung $C_6H_5N = N \cdot C_6H_2$ (HSO₃)OH · CH₃, braune metallglänzende Nadeln, in Alkohol mit orangegelber Farbe Döbner. löslich.

Ueber ein neues Isomeres des Santonins von S. Cannizzaro und L. Valenti (Gazz. Chimic Ital. X, 42). Wenn man 1 Gewichtsth. Santoninsäure mit 10 Gewichtsth. concentrirter Schwefelsäure etwa 3 Stunden im Wasserbade erhitzt und darauf mit Wasser verdünnt, so krystallisirt nach 24 Stunden das neue Isomere des Santonins aus, welches im reinen Zustande bei 137 — 138° schmilzt. Bei der Behandlung mit Natriumhydrat in wässeriger Lösung geht die obige Verbindung in metasantoninsaures Natrium über.

Ford. Tiemann.

Beitrag zur Kenntniss der Chinarinden von O. Hesse (Ann. 200, 302). In einer der Cuscorinde ähnlichen Chinarinde (wahrscheinlich auch von Cinchona Pelletierana stammend) wurden ausser Aricin (0.21 pCt.) und Cusconidin (0.35 pCt.) zwei neue Alkaloïde aufgefunder, Cuscamin (krystallisirt) und Cuscamidin (amorph). Sie werden beide nach Entfernung des Aricins mittelst Essigsäure durch wenig Salpetersäure als Nitrate gefällt und durch Ueberführung in die Oxalate von einander getrennt, wobei das Cuscamidinoxalat in Lösung Das Cuscamin krystallisirt aus Weingeist in platten Prismen, die in Aether, Chloroform und heissem Weingeist leicht löslich sind, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen mit brauner Farbe sich lösen, durch concentrirte Salpetersäure gelb gefärbt werden, molybdänsäurehaltige Schwefelsäure blaugrün, beim Erwärmen braun färben. Es schmilzt unter Braunfärbung bei 2180. In saurer Lösung zeigt es keine Fluorescenz, durch Eisenchlorid wird es nicht gefärbt, aus seiner essigsauren Lösung durch Ammoniak oder Natronlauge flockig niedergeschlagen. Es schmeckt schwach beissend, in seinen Salzen zusammenziehend und schwach bitter. Das Chlorhydrat ist eine leicht lösliche Gallerte; das Gold- und Platinsalz sind gelbe, amorphe Niederschläge; das Bromhydrat bildet farblose Blätter; das Jodhydrat ist ein weisser, flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Das Nitrat bildet zarte, in Wasser fast unlösliche Nadeln, das neutrale Sulfat zarte Nadeln, das saure Sulfat derbe Prismen, das neutrale Oxalat zarte, leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser lösliche Nadeln, das saure Oxalat sternförmige Prismen. Das Acetat ist leicht löslich, das Sulfocyanat ist ein weisser, das Chromat ein gelber, amorpher Niederschlag. Das Cuscamidin gleicht ganz dem Cusconidin und unterscheidet sich von demselben nur durch die Fällbarkeit Pinner. mit Salpetersäure.

Ueber das Gardenin von J. Stenhouse und C. E. Groves. (Ann. Chem. 200, 311.) Das vor 20 Jahren von dem Verf. isolirte Gardenin, dem jetzt unter Vorbehalt die Zusammensetzung C₁₄H₁₂O₆ zugeschriehen wird und das im Dekamaligummi neben einem bei 158° siedenden Terpen C₁₀H₁₆ vorkommt, geht bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure in Gardeniasäure, C₁₄H₁₀O₆, über. Die Gar-

deniasaure bildet tief carmoisinrothe Nadeln, die bei 2230 unter Zersetzung zu schmelzen beginnen und unlöslich in Wasser, Petroleumäther, fast unlöslich in Aether und Benzol sind, leicht in verdünnten Alkalien mit tiefgelber Farbe sich lösen und durch Salpetersäure weiter oxydirt werden. Beim Kochen mit Eisessig liefert sie Acetylgardeniasäure, C14H8O6(C2H3O)2, in lichtorangerothen, glänzenden Nadeln, die bei 230° sich bräunen, bei 244° geschmolzen sind und nur in kochendem Alkohol sich leicht lösen. In verdünnter Sodalösung löst sich diese Verbindung unter Veränderung mit purpurrother Farbe. In Berührung mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure geht die Gardeniasäure in Hydrogardeniasäure, C, 4 H, 4 O6, über, welche in glänzenden, platten Nadeln krystallisirt, bei 190° schmilzt und sich leicht in heissem Weingeist, Benzol und Eisessig löst. In verdünnter Sodalösung löst sich die Säure mit blass orangerother Farbe, die beim Kochen der Lösung purpurroth wird. Bei vorsichtiger Oxydation geht sie wieder in Gardeniasäure über.

Pinner

Physiologische Chemie.

Ueber einige auf die Harnausscheidung bezügliche Thatsachen v. Ch. Richet u. Moutard-Martin (Compt. rend. 90, 186). Einspritzungen von destillirtem Wasser in die Venen von Hunden hemmen in kleinen Dosen (5 ccm auf 1 kg Hund) die Harnsecretion und unterdrücken sie in grösseren Dosen vollständig. Werden kleine Quantitäten Chlornatrium eingespritzt, so tritt nach kurzer Zeit Polyurie ein. In derselben Weise wirken andere normale Harnbestandtheile diuretisch, wie Harnstoff, Phosphate etc., ferner Stoffe, die leicht in den Harn übertreten, wie Zucker.

Wirkungen der Einspritzung von Zucker und Gummi in die Venen v. Moutard-Martin u. Richet (Compt. rend. 90, 98). Nach Einspritzung von Lösungen verschiedener Kohlehydrate in die Venen von Hunden tritt sehr bald Polyurie und Glycosurie ein. Werden auf diese Weise grössere Mengen von Zucker Thieren einverleibt, so tritt derselbe reichlich in den Magen und Darm über. Das Dextrin verhält sich unter den angeführten Bedingungen ganz ähnlich wie Zucker, nur die Steigerung der Harnabsonderung ist etwas geringer als nach den Zuckereinspritzungen. — Gummilösungen bewirken, ins Blut eingespritzt, schon in geringen Mengen, eine Verminderung der Harnabsonderung, in etwas grösseren Dosen heben sie die Harnsecretion ganz auf, während zugleich eine erhebliche Steigerung des Blutdruckes eintritt.

Ueber die Erscheinungen, welche durch die Unterbindung der vena cava unterhalb der Leber hervorgerusen werden, v. P. Picard (Compt. rend. 90, 100). Nach Unterbindung der Vena cava unterhalb der Leber bei Hunden wird die Secretion der Galle vermindert und hört bald beinahe ganz auf; der Fibringehalt des Blutes aus der Carotis ist verringert; die Leber enthält beträchtliche Mengen von Zucker (1.7 bis 2 pCt.), das Blut in den unteren Partien ist reicher an Hämoglobin als dasjenige, welches in den oberen Theilen frei circulirt.

Entgegnung auf die "Abwehr" des Herrn Professor Maly in Angelegenheiten des Hydrobilirubins (Urobilirubin) v. Dr. L. Disque. Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie Bd. 21, 176—178.

Ueber Eiweisskörper verschiedener Samen v. H. Ritthausen (Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie 21, 81—104). Die aus Pflanzensamen durch Behandlung derselben mit verdünnten Lösungen von Kali, Baryt oder Kalk gelösten und durch verdünnte Säuren wieder abgeschiedenen Eiweisskörper zeigen in ihrer Zusammensetzung keine wesentliche Verschiedenheit gegen die mit verdünnter Kochsalzlösung (nach der von Hoppe-Seyler angegebenen Methode) durch nachherigen Zusatz von Wasser und Kohlensäure erhaltenen Produkte. Eiweisskörper mit einem Stickstoffgehalt von mehr als 18 pCt. sind in den Oelsamen sehr verbreitet (Conglutin). Neben den Eiweisskörpern enthalten diese Samen meist nur geringe Mengen anderer Stickstoffverbindungen. Die Mehrzahl der bis jetzt untersuchten stickstoffreichen Eiweisskörper enthält weniger Kohlenstoff als das thierische Eiweiss. — Die folgende Tabelle giebt die hauptsächlichsten Werthe der Analysen:

	Mittelst Kaliwasser			Kochsalzwasser dargestellt.			llt.
	Erdnuss	Sonnenblume	Sesam	Erdnuss	Sonnenblume	Sesam	Cocosnuss.
C	51.52	51.88	52.08	51.40	51.51	51.19	50.88
H	6.71	6.66	6.81	6.64	6.76	7.15	6.82
\mathbf{N}	18.13	17.99	17.86	18.10	18.21	18.38	17.87
S	0.55	0.71	1.19	0.58	0.61	1.40	1.03
O	23.19	22.76	22.06	23.28	22.91	21.88	23.40.

Aus dem Rapssamen konnte durch Extraction mit Kochsalzlösung und durch Fällen mit Wasser und Kohlensäure kein Eiweisskörper gewonnen werden. — Aus der Kartoffel wurde ein Eiweisskörper erhalten, dessen Zusammensetzung nahe übereinstimmt mit dem Serumalbumin.

Ueber die Peptone und ihr Verhältniss zu den Eiweisskörpern v. Dr. Albrecht Kossel (Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie 21, 179—184). Enthält eine Kritik neuerer Arbeiten über Peptone.

Ueber das Glycogen bei den Infusorien v. A. Certes (Compt. rend. 90, 77). Die verschiedensten Infusorien zeigen während des Lebens einen Gehalt an Glycogen, das an der rothbraunen Färbung, welche mit einer verdünnten Jodlösung eintrat, erkannt wurde. Als Reagens diente das von Rausier zuerst benützte Jodserum. Das Glycogen ist in den lebenden Organismen nicht gleichmässig verbreitet und ist kurze Zeit nach dem Tode derselben nicht mehr nachweisbar.

Bemerkungen über das Chlorophyll von Pringsheim (Compt. rend. 90, 161). Die Chlorophyllkörner der grünen Pflanzen enthalten eine ölartige, krystallisirbare Substanz, das Hypochlorin, das von den gleichen Lösungsmitteln wie das Chlorophyll aufgenommen wird. Das Hypochlorin entsteht nur unter der Einwirkung des Lichtes und ist wahrscheinlich das erste Umwandlungsprodukt der Kohlensäure in der Pflanze. Das Chlorophyll zersetzt sich bei starker Beleuchtung mittelst einer Linse in der lebenden Zelle unter den Augen des Beobachters, zugleich findet hierbei eine gesteigerte Sauerstoffabsorption statt. Das Hypochlorin verschwindet in concentrirtem Sonnenlichte, noch rascher als das Chlorophyll, bei Gegenwart von Sauerstoff. Bei Ausschluss des Sauerstoffs ist auch das concentrirte Sonnenlicht ohne Einfluss auf das Hypochlorin und das Chlorophyll. — In Betreff der Schlüsse auf die Functionen des Chlorophylls in der Pflanze, muss auf das Original verwiesen werden.

Ueber das Tannin im Sumachlaub von H. Macagno (Chem. News 41, 63). Bestimmungen des Tanningehaltes von oberen und unteren Blättern desselben Sumachzweiges zeigen, dass die unteren (älteren) Blätter weniger Tannin enthalten, als die oberen. Eine Abnahme des Tanningehaltes im Verlaufe der Vegetationsperiode erhellt auch daraus, dass derselbe von Mitte Juni bis Mitte August von 17.45 auf 8.77 pCt. bei den unteren, von 21.19 auf 15.34 pCt. bei den oberen Blättern sinkt.

Beitrag zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile von Stereocaulum Vesuvianum v. Micchele Cappola (Gazz. Chim. X, 9). Der Verf. hat aus dieser Pflanze, welche beim Verbrennen eine an Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde sehr reiche Asche hinterlässt, durch Ausziehen mit Kalkmilch, Fällen der Auszüge mit Bleiessig, Zersetzen des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff, Aufnehmen der dadurch in Freiheit gesetzten organischen Verbindungen in Aether u. s. w. neben einem harzigen Farbstoff eine Säure (Schmelzp. 179 bis 181°) isolirt, welche allem Anschein nach Bernsteinsäure ist.

Ferd Tiemann.

Alcaloid in Aethusa Cynapium von W. Bernhardt (Arch. Pharm. XIII, 117). Durch Destillation mit Kalkmilch lässt sich aus den Früchten der Aethusa Cynapium ein flüssiges Alkaloid gewinnen

von ähnlichen Eigenschaften, mit denen Walz (Neues Jahrb. Pharm. X1, 251) ein solches beschreibt.

Ueber das Podophyllin von J. Guaresci (Gazz. Chim. X, 16). Das aus den Wurzeln verschiedener, der Familie der Berberideen angehörenden Pflanzen und vorzüglich aus Podophyllum peltatum in Nordamerika dargestellte Podophyllin, welches besonders in England als Drasticum und Cholagogum häufig angewendet wird, besteht etwa zu zwei Dritteln aus einem in Aether löslichen Harz und zu einem Drittel aus einer in Aether unlöslichen Materie. tere enthält ein Glucosid, aus welchem bei der Einwirkung sowohl von Emulsin als auch von verdünnter Schwefelsäure Glucose abge-Das zweite Spaltungsprodukt konnte bis jetzt nicht spalten wird. näher charakterisirt werden. Bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert das Podophyllin aromatische Verbindungen: 1) eine aus wässeriger Lösnng durch Bleiacetat fällbare Säure, deren verdünnte wässerige Lösung durch Eisenchlorid blau und bei nachherigem Zusatz von Ammoniak oder Soda lebhaft roth gefärbt wird, 2) eine in dicken, kurzen Prismen krystallisirende Säure, welche die Eigenschaften der Paroxybenzoësäure besitzt und 3) eine Substanz, deren wässerige Lösung die Reactionen des Brenzcatechins zeigt. Das Podophyllin stimmt in einigen seiner Eigenschaften mit dem Convolvulin und dem Turpethin von Spirgatis überein.

Analytische Chemie.

Ueber eine neue massanalytische Bestimmungsmethode des Mangans und des Kobalts von C. Rössler (Ann. Chem. 200, 323) ist bereits in diesen Berichten XII, 925 mitgetheilt.

Titrimetrische Bestimmung des activen Sauerstoffs in Bariumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd von Armand Bertrand (Monit. scient. 1880, 207). Die Methode beruht auf Reactionen, welche durch die nachstehenden Formeln gegeben werden:

$$BaO_2 + 2 HCl = H_2O_2 + BaCl_2;$$

 $H_2O_2 + 2 KJ = K_2O + H_2O + I_2.$

Die Titration des abgeschiedenen Jodes geschieht durch Natriumhyposulfitlösung, ohne Zuhülfenahme von Stärke; das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die braune Flüssigkeit vollkommen farblos wird.

Ueber die Darstellung einer arsenikfreien Schwefelsäure und einige Eigenschaften der arsenigen Säure von F. Selmi (Gazz. Chemic X, 40). (S. diese Berichte XII, 206.) Die reine Schwefelsäure des Handels oder die mit Schwefelwasserstoff, Sulfüren oder

Oxydationsmitteln gereinigte Schwefelsäure ist nicht immer frei von Verbindungen des Arseniks, selbst wenn dieses Element durch die Marsh'sche Probe darin nicht mehr angezeigt wird. - Um Spuren von Arsenik in der Schwefelsäure nachzuweisen, muss man mit mindestens 1 k arbeiten. Man fügt dazu 300 g Wasser und Bleichlorid, unterwirft das Gemisch der Destillation und prüft die zuerst übergehenden Antheile mit Schwefelwasserstoff. - Das Bleichlorid kann zweckmässig zur völligen Reinigung der Schwefelsäure benutzt werden, nachdem zuvor der grösste Theil des Arseniks durch Schwefelwasserstoff entfernt ist. - Die in der Schwefelsäure enthaltene Arseniksäure ist nicht so feuerbeständig, als man gewöhnlich glaubt, 1/12 der letzteren geht bei der Destillation mit der Schwefelsäure über, in welcher sie gelöst war. - Indem man Schwefelwasserstoffgas und Luft auf mit Wasser bedeckten Phosphor einwirken lässt, erhält man ein Reagens, welches selbst bei Gegenwart überschüssiger schwefliger Säure arsenige Säure als Arsentrisulfid fällt, ohne dass dabei bemerkbare Mengen der schwefligen Säure zersetzt werden.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Körper von G. Roster (Gazz. Chim. X, 13). Eine kleine Probe der zu prüfenden Substanz, so gross wie der Kopf einer Stecknadel, wird auf den Quecksilberbehälter eines an einer Unterlage horizontal befestigten Thermometers gebracht. Man schiebt darauf über das Thermometer eine Röhre von Messing von 2-3 mm Wandstärke, etwa 3 cm Durchmesser und 35 cm Länge, welche an dem einen Ende verschlossen und auf eine Länge von 17 cm gleichmässig von einer zweiten, bis auf die lose passenden Durchlassöffnungen verschlossenen Messingröhre von 8 cm Durchmesser umgeben ist. Ganze wird so angeordnet, dass das Thermometer sich in der Axe der ersten Röhre befindet, welche 5 cm von dem offenen Ende mit einem Glassensterchen versehen ist. An der correspondirenden Stelle der äusseren Röhre ist ein etwas grösseres Fenster angebracht, so dass man bequem von aussen die auf dem Quecksilberbehälter liegende Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, beobachten kann. Man erhitzt nun die äussere Röhre an der entgegengesetzten Seite mittelst einer Gasslamme und verschliesst die Oeffnung der inneren Röhre, durch welche das Thermometer eingeführt worden ist, mit einem Wattestopfen, sobald etwa vorhandene Spuren von Feuchtigkeit entwichen sind. Nach diesem Verfahren wird der Schmelzpunkt mithin in einem Luftbade mittelst eines horizontal liegenden Thermometers genommen. Die unmittelbare Berührung der zu prüfenden Substanz mit dem Quecksilberbehälter des Thermometers gestattet eine sehr genaue Schmelzpunktsbestimmung, die Temperatur steigt

langsam und stetig, und von Luftströmungen herrührende Störungen sind bei der beschriebenen Anordnung des Apparates ausgeschlossen.

Ueber die Trennung und Bestimmung des Cadmiums in Gegenwart von Zink mit Bemerkungen über die Trennung von Kupfer, Cadmium und Zink von C. Clarke Hutchinson (Chem. News 41, 28-30). Zur Trennung von Zink und Cadmium fällt man die Lösung der beiden Metalle nach Verjagung der überschüssigen Säure mit concentrirter Natriumcarbonatlösung, wäscht die gefällten kohlensauren Salze auf einem Filter aus, spült sie mit wenig Wasser in eine Schale und setzt eine gesättigte Lösung von Ammoniumsesquicarbonat hinzu. Nach mehrstündigem Stehen ist alles Zinkcarbonat in Lösung gegangen. Das Cadmiumcarbonat wird auf einem Filter gesammelt, geglüht und als Oxyd gewogen. Dabei muss man sorgfältig die Reduction des Cadmiumoxyds vermeiden, da sich sonst das Metall verflüchtigt. - Das Zink wird in der Lösung mit Schwefelnatrium titrirt. - Um Kupfer von Cadmium und Zink zu trennen, fällt man es aus der mit schwefliger Säure versetzten Lösung durch Schwefelcyankalium. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, zur Trockene verdampft, in Ammoniak gelöst und mit Cyankalium titrirt. Zink und Cadmium fällt man durch Natriumcarbonat und bestimmt sie nach der oben angegebenen Methode.

Ueber den relativen Werth verschiedener Methoden der fractionirten Destillation v. F. D. Brown (Chem. soc. 1880, I, 49.) Systematisch angestellte Versuche ergaben, dass die Scala der Brauchbarkeit der Apparate für fract. Destillation folgende ist: Retorte, T Rohr, Dephlegmatorrohr von Le Bel u. Henninger, schräg ansteigendes Kühlrohr mit T Stück, Aufsatzrohr mit Drahtgazeeinsätzen (eigener Construction). Der letztere Apparat leistet mit 5 Destillationen soviel wie ein Dephlegmatorrohr mit 10. Er gestattet nämlich aus einem Gemenge von Benzol und Schwefelkohlenstoff in 4 Gängen völlig reines Benzol zu gewinnen. Es gelingt, in einer Destillation den leichtest siedenden Bestandtheil fast rein zu erhalten, wenn man einen (in der Abhandlung beschriebenen) Apparat anwendet, mittelst dessen die Dämpfe des Gemenges, bevor sie condensirt werden, genau auf die Siedetemperatur des flüchtigsten der Bestandtheile abzukühlen sind. Aus allen Versuchen geht hervor, dass systematische Waschung der Dämpfe (durch Dephlegmatoren) und partielle Kühlung nicht identische Processe sind und dass sich durch partielle Kühlung die günstigsten Resultate erreichen lassen. Mylius.

Ueber die Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper v. W. H. Perkin (Chem. soc. 1880, 121). Das lästige Auftreten der Stickstoffsäuren bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen im

Sauerstoffstrom war bisher nicht zu beseitigen, da Kupfer in diesem Falle nicht anwendbar ist. Es hat sich nun gezeigt, dass neutrales (eher etwas saures als alkalisches), Kaliumchromat, mit welchem das Verbrennungsrohr in einer Länge von 4—5 Zoll beschickt wird, im Stande ist, die sich bildenden Stickstoffverbindungen zu oxydiren und zu binden. Man wendet das Salz entweder im gekörnten Zustande oder in Form damit imprägnirter Bimsteinstücke an und erhitzt die Stelle des Robres, an welcher es liegt, bis zur dunklen Gluth. — Das Salz absorbirt übrigens auch Schwesligsäure, ersetzt demnach gleichzeitig das gebräuchliche Bleisuperoxyd, resp. Bleichromat und das metall. Kupfer.

Studien über den Farbstoff der Wein- und Heidelbeeren, sowie über die künstliche Färbung der Rothweine v. Ad. Andrée (Arch. Pharm. XIII, 90). Es wird ausgeführt, dass nicht mehrere Weinfarbstoffe existiren, vielmehr die verschiedenen Farbreactionen, welche bei den Untersuchungen von Rothweinen mittelst desselben Reagens zu beobachten sind, auf Verschiedenheiten im Verhältniss der übrigen Weinbestandtheile zurückgeführt werden müssen. Weinfarbstoff und Heidelbeerfarbstoff werden als identisch betrachtet und für diese Ansicht geltend gemacht, dass ihre Reactionen mit einander übereinstimmen wenn man dafür Sorge trägt, dass sich beide unter genau gleichen Bedingungen in Lösung befinden, zumal was den Gehalt an Alkohol und Säure anbetrifft. Man kann daher thatsächlich einen jungen Rothwein von einem mit Heidelbeeren gefärbten nicht unterscheiden. - Um den Farbstoff der Heidelbeeren sowohl, wie den des Weines möglichst rein darzustellen, wird empfohlen, die gefärbten Säfte mit Bleiessig zu fällen, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen und das Schwefelblei mit Essig-Beim Verdampfen des Lösungssäure und Alkohol auszuziehen. mittels bleibt der Farbstoff als indigblaues Pulver zurück. Aether, Alkohol und Wasser unlöslich, geht aber unter Beihilfe von Säuren sofort in Lösung. - Die Thatsache, dass ältere Weine und alte Heidelbeerauszüge mit Alkalien grün gefärbt werden, wird darauf zurückgeführt, dass gleichzeitig mit der normalen blauen Färbung durch die mit der Zeit veränderten Extractivstoffe dieser Säfte Gelb oder Braun erzeugt wird. Aus alten Weinen oder Heidelbeeren dargestellter Farbstoff zeigt dieselben Eigenschaften, wie der aus frischen gewonnene.

Bemerkungen über Alkaloide v. F. Tattersall (Chem. News 41, 63). Delphinin mit dem gleichen bis doppelten Gewicht Aepfelsäure verrieben giebt nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine orange Färbung, welche durch rosa und violet nach eini-

gen Stunden in schmutzig-blan übergeht. Morphin wird mit Schwefelsäure und arsensaurem Natron violet, beim Erhitzen meergrün.

Mylius.

Wirkung von Knochenkohle auf reine Zuckerlösungen v. P. Casamajor (Chem. News 41, 66). Zwei Versuche ergaben, dass Knochenkohle 0.62 pCt. ihres Gewichts an Zucker aus Lösungen absorbirt, ein Umstand, welcher bei Entfärbung von Zuckerlösungen zum Zwecke der optischen Prüfung zu berücksichtigen ist. Mylius.

149. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Graf Charles de Montblanc und Lucien Gaulard in Paris. Apparate zur Bereitung von Ammoniaksoda. (D. P. 8498 v. 20. Mai 1879.) Die Apparate gestatten einen continuirlichen Betrieb. Das Kochsalz kommt in einen Behälter, in welchen von oben durch ein unten durchlöchertes Rohr Wasser bis auf den Boden geführt wird. Die Kochsalzlösung fliesst in ein den ersteren umgebendes Reservoir, in welchem ein Schwimmer sich befindet, der, mit dem Hahn verbunden, den Wasserzufluss abstellt, wenn die Lösung ein bestimmtes Niveau erreicht hat. Letztere fliesst durch eine Tauchröhre auf den Boden des Ammoniakabsorptionscylinders. Dieser ist durch Scheidewände in mehrere Abtbeilungen getheilt, welche durch kleine, ein wenig unterhalb der Scheidewände beginnende abwechselnd links und rechts befindliche Röhren mit einander verbunden sind. Das Ammoniakgas tritt unten durch eine Brause ein. Wenn die ganze Flüssigkeitssäule gesättigt ist, so wirkt das Ammoniak auf ein Manometer und zeigt das Ende der Absorption an. Die Kohlensäureeinwirkung geschieht in einem System von Cylindern, die unter einander in Verbindung stehen, und in welche Kohlensäure und Lösung gleichzeitig eintreten. Das Rohr, durch welches die Kohlensäure eintritt, ist am unteren Ende mit Flügeln versehen, durch welche das entstandene Natriumbicarbonat an die Peripherie geworfen wird, so dass die Oeffnungen für das Gas nicht verstopft werden. Die Flüssigkeit strömt aus einem Apparat in den andern, derart, dass diese sowohl, als auch die nicht absorbirte Kohlensäure vollständig ausgenutzt werden.

John Cliff in Runcorn. Neuerungen an Sulfatöfen. (Engl. P. 1098 v. 19. März 1879.) Die gebräuchlichen doppelten Bögen, welche das Gewölbe von Sulfatöfen zu bilden pflegen, ersetzt der Erfinder durch einen einfachen Bogen, welcher aus grösseren hohlen Mauerstücken construirt wird.