

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber den Einfluss, welchen der Verdünnungsgrad und die Temperatur auf den Verlauf gewisser chemischer Umsetzungen ausüben, von M. P. Muir und Ch. Slater (*Chem. societ. 1880, I, 60*). Bei der gegenseitigen Zersetzung gelöster Salze, wie $\text{Ca Cl}_2 + \text{Na}_2 \text{CO}_3$; $\text{Ba Cl}_2 + \text{K}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$, hängt die Vollständigkeit der Umsetzung nicht allein von dem Grade der Löslichkeit des gebildeten schwerlöslichen Salzes ab, sondern es stellt sich, wie bekannt, unter gewissen Bedingungen ein Zustand des Gleichgewichts ein, bei welchem eine Umsetzung nicht mehr erfolgt. Es wird nun im Allgemeinen festgestellt, dass die Umsetzungen um so weniger vollständig stattfinden, je grösser die Verdünnung, je kürzer die Zeit der Einwirkung und je niedriger die Versuchstemperatur ist. Diese Thatsachen werden aus der Bildung von Hydraten erklärt. Wie sehr jedoch das Mass der Umsetzung von mechanischen Einflüssen, beispielsweise der Flächenwirkung abhängt, ergab sich daraus, dass die Zersetzung vollständiger war, wenn die Flüssigkeit von Niederschläge abfiltrirt, als wenn sie durch die Pipette abgehoben wurde. — Die Resultate der in grosser Anzahl ausgeführten Versuche sind tabellarisch geordnet und graphisch dargestellt.

Schotten.

Ueber die Darstellung des Diamants v. J. B. Hannay (*Chem. News 41, 106*). Der Kohlenstoff, welcher aus einem Kohlenwasserstoff mittelst Magnesium durch Erhitzen auf Rothgluth unter hohem Druck bei Gegenwart einer, unter solchen Umständen unzersetzbaren Stickstoffverbindung in Freiheit gesetzt wurde, erschien in krystallinischer Form mit allen Eigenschaften des Diamants: Volum Gew. 3.5, Octaëderform mit gekrümmten Flächen, Verbrennbarkeit (Gefunden 97.85 pCt. C. bei Verbrennung von 0.014 g Subst.) Diamanthärte.

Mylius.

Ueber die Löslichkeit fester Körper in Gasen, v. J. B. Hannay und James Hogarth (*Chem. News 41, 103*). Um womöglich einen neuen Beweis für die Continuität des flüssigen und gasförmigen Aggregatzustandes zu finden, wurde untersucht, ob sich aus Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten Substanz abscheidet, wenn dieselben über den kritischen Punkt hinaus erhitzt werden. Mannichfache Versuche misslangen, weil bei der erforderlichen hohen Temperatur chemische Umsetzungen stattfanden. Für eine Lösung von Jodkalium in

Alkohol aber, welche ein Glasrohr zur Hälfte füllte, wurde festgestellt, dass sich aus derselben beim Erhitzen auf 350° , also mehr als 100° über den kritischen Punkt, Krystalle nicht ausschieden. Andererseits wurde Alkohol in Gegenwart von Jodkalium, ohne dasselbe zu berühren, vergast, auf 300° , also etwa 66° über den kritischen Punkt (der bei 234.4° gefunden wurde) erhitzt und das Gasvolum auf das ursprüngliche Volum des flüssigen Alkohols zusammengepresst: Das Jodkalium verschwand völlig und schied sich erst wieder aus, als das Gasvolum durch Verminderung des Druckes beträchtlich vermehrt wurde. Es ist demnach festgestellt, dass auch Gase feste Körper, ohne dass letztere vergast werden, zu lösen vermögen. Uebrigens wurde durch einige Versuche sehr wahrscheinlich gemacht, dass der kritische Punkt der Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit höher liegt, als der kritische Punkt der Flüssigkeit selbst.

Mylius.

Ueber Platojodonitrite, v. L. F. Nilson (*Journ. pr. Chem., N. F., Bd. 21, S. 172*). Vgl. diese Berichte XI, S. 879. o. d.

Studium über die Ueberschwefelsäure und deren Bildung durch Elektrolyse, v. Berthelot (*Compt. rend. 90, 269*). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die sog. Ueberschwefelsäure S_2O_7 hat Hr. Berthelot jetzt eine Lösung dieser Verbindung in mässig starker Schwefelsäure durch Elektrolyse in der Weise dargestellt, dass der positive Pol einer galvanischen Batterie von 6—8 Bunsen'schen Elementen in die in einem porösen Thongefäss befindliche Säure tauchte, während der negative Pol in das Umbüllungsgefäss, in welchem die poröse Zelle stand und welches mit derselben Säure gefüllt war, eintauchte. Die Versuche wurden mit Säuren verschiedenster Concentration angestellt. Hierbei zeigte sich, dass 1) Flüssigkeit vom positiven Pol zum negativen wanderte, so dass das Niveau der Flüssigkeit in der porösen Zelle niedriger wurde; dass 2) mehr Wasser als Säure diffundirte, so dass die Concentration der Säure in dem inneren Gefäss zunahm, bis sie die Grenze von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser auf 1 Mol. Schwefelsäure erreicht hatte (alsdann hörte der Strom fast vollständig auf); dass 3) wegen der mit zunehmender Concentration steigenden Zersetzlichkeit der Ueberschwefelsäure auch die Menge derselben nur bis zu einer bestimmten Grenze zunahm (im günstigsten Falle wurden im Liter Flüssigkeit erhalten 123 g Ueberschwefelsäure auf 375 g Schwefelsäure, als SO_3 berechnet und 850 g Wasser); endlich dass 4) bei bestimmter Concentration der Schwefelsäure ausser der Ueberschwefelsäure sich auch Wasserstoffsperoxyd bildete. — Nach Berthelot entsteht hierbei eine Verbindung von S_2O_7 mit H_2O_2 , die analog der Verbindung von H_2O_2 mit BaO_2 ist. So lange die Schwefelsäure sehr verdünnt ist, entsteht lediglich Ueberschwefelsäure, sobald aber weniger als 4 Mol. Wasser auf 1 Mol. Schwefelsäure

kommen, beginnt die Verbindung $S_2O_7 \cdot H_2O_2$ sich zu bilden, entsteht in grösster Menge bei der Concentration 3—2 Mol. Wasser auf 1 Mol. Schwefelsäure, um bei grösserer Concentration der Schwefelsäure wieder zu verschwinden. — Auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd zu stark gekühlter Schwefelsäure entsteht Ueberschwefelsäure, andererseits bilden sich beim Aufbewahren von Ueberschwefelsäure in einer Lösung von verdünnter Schwefelsäure nach einiger Zeit merkliche Mengen von Wasserstoffsperoxyd.

Pinner.

Ueber die Dichte einiger Gase bei hoher Temperatur, von J. M. Crafts (*Compt. rend.* 90, 309). Hr. Crafts hat mit seinem Apparate, der die Zuleitung von Gas in die gelbglühende Röhre gestattet (vgl. diese Berichte XIII, 423), das Volum einiger Gase bestimmt. Ammoniak zeigt bei 1300^0 für den ersten Augenblick normales Volum, nach 7—8 Minuten vermehrt sich jedoch sein Volum durch beginnende Zersetzung. Die Kohlensäure besitzt bei der mit dem Perrot'schen Ofen erreichbaren höchsten Temperatur normale Dichte. Die Ausdehnung des Wasserstoffs konnte nicht ermittelt werden, weil der Wasserstoff bei 1350^0 durch Porcellan diffundirt. Ebenso ist das Porcellan bei dieser Temperatur durchlässig für Wasserdampf. Die Salzsäure zeigt bei 1300^0 normale Dichte.

Pinner.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss des Cyanamids von G. Praetorius-Seidler (*Journ. prakt. Chem. N. F.* 21, 129, vergl. diese Ber. XII, 1472). Cyanamid und Thiacetsäure in alkoholischer Lösung wirken bereits in der Kälte sehr heftig auf einander ein unter Bildung von Sulfoharnstoff und Acetylsulfoharnstoff, Schmelzp. 165^0 (vgl. Baumann, diese Berichte VI, 1403).

D.

Ueber die Einwirkung von Phenolen auf halogensubstituirte Fettsäuren von L. Saarbach (*Journ. pr. Chem. N. F.* 21, 151, vergl. diese Berichte XII, 1013). Eugenol und Monochloressigsäure in alkalischer Lösung erhitzt, liefern die bei $80—81^0$ schmelzende Oxyeugenylessigsäure, $(C_{10}H_{11}O)OCH_2 \cdot COOH$, welche in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, in viel Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich ist. Die auf gleiche Weise aus Thy-mol und Monochloressigsäure dargestellte Oxythymylessigsäure, $(C_{10}H_{13})OCH_2 \cdot COOH$, bildet bei 148^0 schmelzende, glasglänzende Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Orcin wirkt auf 2 Mol. Monochloressigsäure unter Bildung einer Dioxy-orcyldiessigsäure, $C_7H_6(OCH_2COOH)_2$. Dieselbe schmilzt bei

216—217°, ist in kochendem Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihr Aethyläther schmilzt bei 107°, Salpetersäure führt sie in zwei isomere Mononitrosäuren über. D.

Ueber das Salireton von P. Giacosa (*Journ. pr. Chem. N. F.* 21, 221). Saligenin liefert beim Erhitzen mit einer Reihe von Substanzen, wie Mannit, Glycerin, Methylal auf 100° ein als Salireton bezeichnetes Condensationsprodukt in geringer Menge (2.5 pCt.), welches bei 121.5° schmilzt und die Zusammensetzung, $C_{14}H_{12}O_3$, besitzt. D.

Ueber die Darstellung von Acetylen von E. Jungfleisch (*Compt. rend.* 90, 364). Das Acetylen wird nach der Methode von Berthelot durch unvollständige Verbrennung von Leuchtgas erzeugt, aber mit einem Apparate, der die Verbrennung von Luft in einer Atmosphäre von Leuchtgas und das Verhältniss zwischen Luft und Gas zu reguliren gestattet. Die Verbrennungsprodukte werden in Kupferchlorürlösung geleitet. Pinner.

Ueber neue Derivate des Nicotins von A. Cahours und A. Etard (*Compt. rend.* 90, 275). Im vergangenen Jahre haben die beiden Forscher durch Erhitzen von Nicotin mit Schwefel auf 140 bis 160° das Thiotetrapyridin, $C_{20}H_{13}N_4S$ (diese Ber. XII, 1712), dargestellt. Diese Base liefert, wie sie jetzt gefunden haben, beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure, die mit dem gleichen Vol-Wasser verdünnt ist, das Nitrat der von Laiblin beschriebenen Nicotinsäure (Pyridincarbonsäure). Bei der trockenen Destillation mit molekularem Kupfer giebt die Base neben Schwefelkupfer als Destillat eine bei 274—275° destillirende, ölige, in einer Kältemischung nicht erstarrende basische Verbindung $C_{10}H_{10}N_2$, Isodipyridin, welches nach Pilzen riecht, das spec. Gew. 1.1245 bei 13° besitzt und ein in rothen stark glänzenden Täfelchen krystallisirendes Platindoppelsalz $(C_{10}H_{10}N_2, HCl)_2, PtCl_4 + 2H_2O$ bildet. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Platinsalz unter Abscheidung eines wie Kupferoxydul aussehenden Pulvers. Das Quecksilberdoppelsalz $(C_{10}H_{10}N_2, HCl)_2, HgCl_2$ bildet gelblichweisse Blätter, wenig löslich in Wasser und dadurch zersetzbar. Das Ferricyanat $(C_{10}H_{10}N_2)_4 \cdot H_6Fe_2Cy_{12} + 5H_2O$ krystallisirt in grünlich braunen, sehr glänzenden Nadeln. Die freie Base giebt mit Silbernitrat einen weissen, mit Sublimat einen weissen, in der Hitze sich lösenden Niederschlag, mit Pikrinsäure einen in gelben Nadeln krystallisirenden Niederschlag. Das Chlorhydrat der Base giebt mit Bromwasser einen gelben, mit Jodlösung einen braunen, mit Ferrocyankalium einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag, mit Goldchlorid eine bräunliche Fällung, die beim Erhitzen zu einer schmutzig grünen Flüssigkeit sich löst, mit Eisenchlorid erst beim Kochen eine intensive, orangerothe Färbung.

— Die Umwandlung des Nicotins in Isodipyridin kann übrigens direct durch Oxydation des Nicotins in alkalischer Lösung mittelst Ferricyankalium ausgeführt werden. Nach Zusatz der theoretischen Menge rothen Blutlaugensalzes destillirt man die Flüssigkeit, sättigt das Destillat mit Salzsäure, zersetzt die eingedampfte Lösung mit Kalilauge, schüttelt mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung. — Beim Durchleiten von Nicotin durch ein dunkelroth glühendes Rohr wird das Alkaloid zum Theil in Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Pyridinbasen (Pyridin, Picolin, Collidin) zersetzt. Pinner.

Physiologische Chemie.

Weitere Beiträge zur Theorie der Harnstoffbestimmung. Das Verhalten des Glycocoll u. s. w. im Organismus, von E. Salkowski (*Zeitschr. physiol. Chem. IV, 53—85 u. 100—132*). Amidosäuren gehen nach Schultzen und Nencki und Anderen im Thierkörper in Harnstoff über. Zur Bestimmung desselben wurde früher ausschliesslich die Methode von Bunsen benutzt, welche darauf beruht, dass der Harnstoff mit ammoniakalischer Bariumchloridlösung erhitzt in 1 Aequivalent Kohlensäure und 2 Aequivalent Ammoniak zerfällt. Aus der Menge des gebildeten Bariumcarbonats wurde die Harnstoffmenge berechnet. Enthält aber der Harn Uramidosäuren — deren Bildung im Thierkörper aus Taurin und Amidobenzoësäure Salkowski gefunden hat — so wird die Rechnung fehlerhaft, da aus ihnen neben Amidosäuren auf 1 Aequivalent Kohlensäure nicht 2, sondern nur 1 Aequivalent Ammoniak abgespalten werden. Salkowski bestimmt daher neben der Kohlensäure auch das Ammoniak. Verhält sich die Menge der Kohlensäure zu der des Ammoniaks wie 1 : 2, so war im Harn nur Harnstoff vorhanden; findet sich erheblich weniger Ammoniak, so waren auch Uramidosäuren zugegen. — Ausser dieser Bestimmung wird nach dem Vermischen des Harns mit Bariumchloridlösung, welche statt mit Ammoniak mit schwacher Natroulauge versetzt ist, sowohl vor als nach dem Erhitzen die Menge des in einem abgemessenen Volum der Mischung enthaltenen freien Alkalis mit Normalsäure festgestellt, da unter Umständen nach dem Zerlegen der Uramidosäuren die „Alkalescenz“ abnimmt. Wird nur Harnstoff zersetzt, so ändert sich die „Alkalescenz“ durch Erhitzen nicht. — Die Liebig'sche Methode der Harnstoffbestimmung durch Titriren mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt bei Gegenwart von Amido- und Uramidosäuren falsche Resulte, da letztere zum Theil mit gefällt werden. — Unter Berücksichtigung der angegebenen Modifikation des

Bunsen'schen Verfahrens werden die Versuche von Schultzen und Nencki am Hunde und am Kaninchen wiederholt. Beim Hunde geht Glycocoll in Harnstoff über. Sarcosin wird zum Theil unzersetzt, zum Theil als Harnstoff ausgeschieden. Methylhydantoinsäure konnte übereinstimmend mit Baumann und v. Mering nicht nachgewiesen werden. Beim Kaninchen wird das Glycocoll im Harn zum Theil unzersetzt, zum Theil als Harnstoff wieder gefunden, Sarcosin ging fast ausschliesslich in Harnstoff über; Alanin wurde zum Theil unzersetzt, zum Theil als Harnstoff ausgeschieden. Hydan-toinsäure konnte aus dem Harn in erheblicher Menge wiedergewonnen werden. Ob sie wesentliche Zersetzung im Thierkörper erfährt, erhellt aus dem Versuche nicht.

C. Preusse.

Ueber die angebliche Umwandlung des Eiweisses in Fett beim Reifen des Roquefortkäse, v. Nadina Sieber (*Journ. pr. Chem.* 21, S. 203—221). Eine Kritik der Versuche von Blondeau zeigt, dass dieselben keine Umwandlung von Casein zu Fett im Roquefortkäse beweisen. Nach einer eingehenden Beschreibung der Fabrication des Roquefortkäses theilt Sieber die Ergebnisse seiner Analysen mit, die folgende Aenderung der Zusammensetzung des Käses durch den Reifungsprozess zeigen.

	I.	II.	III.
	Ungesalzener frischer Käse	Gesalzener Käse nach einmonatl. Liegen im Keller	Ganz alter Käse
Wasser	49.66	36.93	23.54
Casein	13.72	5.02	8.53
Lösliches Eiweiss	6.93	20.77	18.47
Fett	27.41	31.23	40.13
Asche	1.74	4.78	6.27

Die Asche bestand in II aus 54.68 pCt. in III aus 73.27 pCt. Chlornatrium. Die auffallendste Veränderung, welche der Käse beim Altern erleidet, ist der Wasserverlust. Die Zunahme an Fett ist daher nur eine scheinbare; wenn der Procentgehalt auf 100 Th. trockener Substanz bezogen wird, so ergeben sich für Fett und Eiweiss folgende Werthe:

	Fett	Eiweiss (Casein + lösl. Eiweiss)
Frischer Käse	53.91 pCt.	40.80 pCt.
Nach einmonatlichem Liegen .	49.94 -	40.53 -
Alter Käse	56.14 -	37.78 -

Der etwas höhere Fettgehalt im alten Käse kann zum Theil durch die Verschiedenheit der Bereitung — aus mehr oder weniger abgerahmter Milch — bedingt sein, zu einem kleineren Theil wird der Fettgehalt im alten Käse dadurch erhöht, dass der Eiweissgehalt durch

Bildung flüchtiger Produkte vermindert wird. Der alte Käse enthält ausser Leucin, Tyrosin, flüchtigen Fettsäuren und Ammoniak ein sehr flüchtiges, wenig gelb gefärbtes Oel von neutraler Reaktion und specifisch modrigem Schimmelgeruch, das nicht krystallisirt.

Raumann.

Analytische Chemie.

Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs, von E. Pflüger (*Pflüger's Archiv XXI, S. 248—286*). Bei der von Liebig angegebenen Methode der Harnstofftitrirung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd werden zu niedrige Werthe gefunden, wenn abwechselnd mit dem Zusatz der Quecksilberlösung die Neutralisationsflüssigkeit — Lösung von Natriumcarbonat resp. Bariumoxydhydrat — zugefügt wird. Der Fehler kann in einer 2procentigen Harnstofflösung bis 14 pCt. der Gesamtmenge des Harnstoffs betragen. Der Fehler wird vermieden, wenn man annähernd das ganze Quantum — bis auf 0.3 ccm — der zur Fällung des Harnstoffs nöthigen Quecksilberlösung zufließen lässt, dann nur einmal neutralisirt und nun vorsichtig Quecksilberlösung zumischt, bis ein Tropfen mit Sodalösung den bekannten gelben Rand an der Berührungsstelle giebt. Bei Anstellung eines Versuches mit Lösungen von unbekanntem Harnstoffgehalt lässt man die Quecksilberlösung allmählich zufließen, entnimmt von Zeit zu Zeit einen Tropfen und prüft ihn mit einem Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonats. Verschwindet beim Umrühren derselben die an der Berührungsstelle entstandene gelbe Farbe, so fügt man weiter von der Quecksilberlösung zu, bis die Färbung dauernd bleibt, neutralisirt jetzt mit Sodalösung und prüft wie oben, bis die Endreaktion eintritt. Hat die Untersuchungsflüssigkeit beim Neutralisiren einen gelben Farbenton angenommen, so wird der Versuch in schnellerem Tempo wiederholt. Die anzuwendende Quecksilberlösung ist so gestellt, dass 1 ccm genau 0.01 g Harnstoff in 2procentiger Lösung entspricht, d. h. es werden doppelt so viel Kubikcentimeter Quecksilberlösung als Harnstofflösung gebraucht. — Untersucht man Harnstofflösungen von geringerem Gehalte als von 2 pCt., so tritt die Endreaktion später ein. Liebig hat für diesen Fall eine Correctur angegeben, welche sich als zu niedrig erwies. Der Fehler wird corrigirt nach folgender Berechnung: man summiert die Anzahl der angewandten Kubikcentimeter Harnstoff- und zur Neutralisation angewandten Sodalösung sowie irgend einer anderen Flüssigkeit, die frei von Harnstoff zugefügt war, subtrahirt das Quantum der verbrauchten Quecksilberlösung und multiplicirt die Differenz mit 0.08. Zieht man das Produkt ab von der Menge der verbrauchten

Quecksilberlösung, so erhält man den richtigen Werth. Bei Verdünnungen auf $\frac{1}{10}$ der gewöhnlichen Concentration des Harns gilt die Formel nicht mehr, sie ist aber noch gültig für Harnstofflösungen von mehr als 2 pCt Gehalt: man addirt dann das gefundene Produkt zu der Anzahl der angewandten Kubikcentimeter Quecksilberlösung. — Schliesslich werden Vorsichtsmassregeln für Anfertigung der Quecksilber- und Sodalösung, welche letztere zweckmässig 53 g trockenen kohlen-sauren Natrons im Liter enthält, gegeben. — Im Harn werden zur Vermeidung von Fehlern Phosphorsäure und Chlorwasserstoff, erstere mit Barytwasser, letzterer mit salpetersaurem Silber vor dem Beginn der Harnstofftitrirung gefällt.

C. Preusse.

205. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

W. Müller in Antwerpen und Edm. Geisenberger in Brüssel. Neuerungen in der Fabrikation von Ammoniak. (Engl. P. 1481 v. 16. Apr. 1879.) In einer Retorte wird ein salpetersaures oder salpetrigsaures Salz, vorzugsweise Barium- oder Kaliumsalpeter, erhitzt. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte kommen, zusammen mit Wasserdampf, in eine andere, mit Kohle gefüllte, erhitzte Retorte. Der hier freiwerdende Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich zu Ammoniak. Es bedarf nur einer Retorte, wenn das zu zersetzende Nitrat mit einem Alkalihydrat und Kohle gemischt wird. In diesem Falle bleibt in der Retorte als Rückstand Alkalicarbonat. Die in dem ersten Gefäss zurückbleibende Base wird dadurch wieder in Nitrat oder Nitrit umgewandelt, dass dieselbe unter den Einfluss der Elektrizität mit Stickstoff und Sauerstoff in Berührung gebracht wird. Dies geschieht in einem den Baryt oder die andere Base enthaltenden irdenen Gefässe, in welches durch zwei Röhren Luft bzw. Sauerstoff eintritt. Zwei andere Oeffnungen enthalten die Elektroden. In einer Modification enthält dies Gefäss nur Luft und das nöthige Plus von Sauerstoff, und die durch den elektrischen Strom gebildeten Dämpfe werden ohne weiteres in die Zersetzungsretorte geleitet, in welche zugleich Wasserdampf tritt.

Nach einem andern Patent derselben Erfinder (Engl. P. 1592 v. 22. Apr. 1879), wird Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoff und Wasserstoff unter der Einwirkung von Elektrizität erzeugt. Der dazu gebrauchte Apparat besteht zunächst aus einer glühende Kohlen enthaltenden Retorte, in welche Wasserdampf geleitet wird. Die Gase (Wasserstoff) werden durch eine Pumpe herausgesogen und in ein Reservoir gedrückt, wo sie sich abkühlen und gereinigt werden kön-