

Rohr in eine (stickstofffreie) wie es scheint noch nicht bekannte Dibrombenzoësäure übergeführt wird. Auf Metanitrobenzoësäure eine andere als ganz destruirende Einwirkung von Brom zu erzielen, ist uns bisher noch nicht gelungen, doch haben auch diese Versuche ihren Abschluss noch nicht erlangt und wir behalten uns demnach ihre weitere Ausführung vor.

219. August Bernthsen: Zur Geschichte des Phenylacetamids.

(Eingegangen am 16. April 1880.)

Gegenüber der eben erscheinenden Mittheilung von C. L. Reimer¹⁾ über das Phenylacetamid („Alphatoluyramid“) sei daran erinnert, dass diese Verbindung bereits 1873 von Weddige²⁾ und 1876 von mir³⁾ aus Benzylcyanid u. s. w. in beträchtlichen Mengen erhalten und näher beschrieben worden ist.

Heidelberg, den 15. April 1880.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 741.

²⁾ Staedel's Jahresbericht 1873, 324.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 294 und 316.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber das Verhältniss des Molekulargewichts von Substanzen zum specifischen Gewicht derselben im flüssigen Zustand von T. E. Thorpe (*Chem. soc. 1880, I, 141*). Die an Details sehr reiche Abhandlung lässt sich nicht im Auszuge wiedergeben, es muss daher auf das Original verwiesen werden.

Schotten

Die Schmelz- und Siedepunkte einiger unorganischer Substanzen von T. Carnelley und W. Carleton-Williams (*Chem. Society 1880, I, 125*). Die Schmelzpunkte sind theils nach der von dem einen der Autoren (*Chem. soc. 1876, I, 489* und *1878 Trans. 273*) beschriebenen Methode der specifischen Wärme bestimmt worden, theils durch Eintauchen von mit der Substanz beschickten, geschlossenen Capillarröhren in ein Bad von Zinkchlorid von bekannter Temperatur. Die Siedetemperaturen sind durch Vergleichung mit be-

kannten Schmelztemperaturen ermittelt worden. Eine Anzahl dieser Resultate stimmt mit den von dem einen der Autoren (Proc. Roy. soc. 1879, 197 u. 565) berechneten Zahlen überein, dagegen nicht mit den nach Wiebe's Methode (diese Berichte XII, 788) berechneten. Folgende Zahlen wurden gefunden:

Subst.	Schmelzp.	Subst.	Schmelzp.
Tellur	452—455	BeCl ₂	585—617
TeCl ₂	209	BeBr ₂	585—617
TeCl ₄	224	Fe ₂ Cl ₆	306—307
TeBr ₂	280 (ungef.)	Cr ₂ Cl ₆	zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Siedep.
Cu ₂ Br ₂	504	Cu ₂ Cl ₂	954—1032
Rb ₂ CO ₃	837	Cu ₂ Br ₂	861—954
CsCl	631	Cu ₂ J ₂	759—772
NaBrO ₃	381	CdBr ₂	806—812
KClO ₄	610	CdJ ₂	708—719
KJO ₃	560	PbJ ₂	861—954
KJO ₄	582	TeBr ₂	339.
BiJ ₃	439 (ungef.)		

Zwischen den Halogensalzen des Quecksilbers und des Kupfers ergibt sich die merkwürdige Beziehung, dass mit wachsendem Molekulargewicht die Schmelzpunkte der Quecksilbersalze sinken und die Siedepunkte steigen, während bei den Kupfersalzen das umgekehrte Verhältniss stattfindet.

	HgCl ₂	HgBr ₂	HgJ ₂
Schmelzpunkt . . .	287	244	241
Siedepunkt . . .	303	319	349
	Cu ₂ Cl ₂	Cu ₂ Br ₂	Cu ₂ J ₂
Schmelzpunkt . . .	434	504	601
Siedepunkt . . .	954	861	760.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber die Krystallform des Nitrosothymols, der Lapachosäure und der Cuminsäure von Dr. Ruggiero Panebianco (*Gazz. chim. X, 78*).

Ueber die äthylirten Orthoamidophenetole und Orthoamidophenole von M. Förster (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 341*). Orthoamidophenetol (Siedep. 229° C.) — dargestellt aus Ortho-nitrophenetol (Siedep. 267—268°) mittelst Zinn und Salzsäure — lässt sich leicht äthyliren. Das Bromhydrat des Monoäthylamidophenetols C₂H₅NH.C₆H₄O.C₂H₅ entsteht durch 4—5 stündiges

Erhitzen des Orthoamidophenetols mit etwas mehr als der berechneten Menge Bromäthyl auf 60° . Die freie Base ist eine bei $234\text{--}235^{\circ}$ siedende farblose mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit, die durch Chlorkalklösung gebräunt wird und sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löst. Sie ist eine einsäurige Base, bildet gut krystallisirende Salze. Mit rauchender Salzsäure einige Stunden auf 130° erhitzt geht sie unter Abspaltung von Chloräthyl in Monoäthylorthoamidophenol über, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt, bei 169.5° schmilzt, und unter Zersetzung bei $230\text{--}240^{\circ}$ siedet. Es ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze sich schon beim Eindampfen zersetzen. Diäthylorthoamidophenol (C_2H_5)₂ N. $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ wurde durch Erhitzen von Orthoamidophenol mit der berechneten Menge Jodäthyl in absolut-alkoholischer Lösung auf $120\text{--}130^{\circ}$ dargestellt. Die freie Base ist eine bei $227\text{--}228^{\circ}$ siedende farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich; färbt sich durch Chlorkalk rothviolett, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Die Salze der Base wurden nicht krystallisirt erhalten. Beim trocknen Erhitzen gehen sie unter Abspaltung einer Aethylgruppe leicht in die Salze des Monoäthylorthoamidophenetols über. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure erstreckt sich die Entziehung von Aethylgruppen zunächst auf die Hydroxylgruppe, erst bei höherer Temperatur auf den Ammoniakrest. Diäthylorthoamidophenol ist eine farblose, bei $219\text{--}220^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, die beim Stehen an der Luft sich smaragdgrün färbt. Die wenig beständigen Salze der Base, in welchen sie als einsäurig fungirt, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es gelang nicht, durch weitere Behandlung mit Jodäthyl Ammoniumbasen zu erhalten.

O. D.

Ueber Nitroortho- und Nitroparazophenetole von H. Andree (*Journ. pr. Chem., N. F., 21, 318*). Orthoazophenetol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, welches aus Orthonitropenetol mittelst Natriumamalgam dargestellt wurde, liefert beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure zwei isomere Dinitroderivate, von welchen das eine in heissem Alkohol löslich ist und bei 190° schmilzt, das andere in Alkohol unlösliche, den Schmelzpunkt $284\text{--}285^{\circ}$ besitzt. Letzteres, welches in grösserer Menge auftritt, wird durch alkoholisches Schwefelammonium in das entsprechende Dinitrohydrazophenetol übergeführt (Schmelzp. $201\text{--}202^{\circ}$). Dieses geht bei Behandlung mit Säuren nicht in ein substituirtes Benzidin über, sondern giebt beim Erwärmen mit conc. Salzsäure Nitroamidophenetol (Schmelzp. $96\text{--}97$) neben regenerirtem Dinitroazophenetol. — Parazophenetol, aus Paranitropenetol mittelst Natriumamalgam erhalten, ergab beim Nitriren durch rauchende Salpetersäure 1) Dinitrophenetol (Schmelzp. $84\text{--}85^{\circ}$), welches aus heissem Wasser in Nadeln krystal-

lisirt, ferner 2) ein Trinitroazoxyphenetol vom Schmelzp. 168° , gelbe Nadeln, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, sowie in Aether u. s. w. leicht löslich, endlich 3) ein damit isomeres, bei 187° schmelzendes, in Alkohol unlösliches Trinitroazoxyphenetol.

O. D.

Ueber Chlorsulfonsäureäther von P. Claesson (*Journ. pr. Chem., N. F., 21, 375*). Antwort auf Dr. Behrend's Erwiderung im *Journ. pr. Chem. (2) 20, 382*. (Vgl. diese Berichte XII, 1204.)

O. D.

Ueber Succinin von A. Funaro und L. Danesi (*Gazz. chim. X, 58*). Das schon von v. Bemmelen dargestellte Succinin ($C_3H_5 \cdot OH$) $C_4H_4O_4$ wird genauer untersucht und beschrieben als eine syrupartige Flüssigkeit, welche bei -20° nicht erstarrt, im Wasserbad gummiartig eintrocknet, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, dagegen leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol ist.

Mylius.

Ueber Farbbasen aus Furfurol von Hugo Schiff (*Gazz. chim. X, 60*). Die Abhandlung enthält in grösserer Ausführlichkeit die Resultate, über welche der Verfasser bereits in diesen Berichten XI, 832, 1694 u. 1840 berichtet hat. Eine Abhandlung in *Ann. Chem. 201, 355* behandelt denselben Gegenstand.

Ueber einige Verbindungen der Myristinsäurereihe von Dr. Felix Masino (*Gazz. chim. X, 72*). Myristin, aus Muscatnusspulver gewonnen, besass nicht den von Playfair angegebenen Schmelzpunkt 31° , sondern 55° , die hieraus gewonnene Myristinsäure 53.4° . Aus letzterer wurde Myristanilid (glänzende Schüppchen, Schmelzp. 102°) und Myristamid (feine seideartige Nadeln v. Schmelzp. 84°) dargestellt. — Myristinsäure wurde im Sonnenlicht bei 100° mit Chlor behandelt und das Produkt mit alkoholischem Kali bei $160-180^{\circ}$ zerlegt. Die neue Säure, welche durch fractionirte Fällung ihres Natronsalzes mit $BaCl_2$ möglichst gereinigt wurde, schmolz bei etwa 12° und gab mit Schwefelsäure und Zucker die Pettenkofer'sche Reaction, dürfte daher wohl die erwartete Myristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$ darstellen. In ätherischer Lösung absorbirte sie die für $C_{14}H_{24}Br_4O_2$ berechnete Menge Brom. Durch Abdampfen der bromirten ätherischen Lösung wurde eine in Wasser unlösliche, gelbbraune Flüssigkeit erhalten, welche 41.3 pCt. Brom, also die für $C_{14}H_{22}Br_2O_2$ berechnete Menge enthielt. Es war daher anzunehmen, dass sich beim Verdampfen aus $C_{14}H_{24}Br_4O_2$, 2 HBr abgespalten hatten. Durch nasgirenden Wasserstoff konnte aus der Säure $C_{14}H_{22}Br_2O_2$ die ursprünglich für die Bromirung verwendete Säure vom Schmelzpunkt 12° wiedergewonnen werden.

Mylius.

Ueber Bromcitronensäure v. Edm. Bourgoïn (*Ann. chim. phys.* 1880, 283). Der Hauptsache nach enthalten in diesen *Berichten XII*, 1015, 2263.

Ueber Derivate des Terpentins und des Cymols von J. de Montgolfier (*Ann. chim. phys.* 1880, 145). Die Abhandlung ist eine weitere Ausführung der in *Compt. rend.* 87, 840 u. 89, 102 gemachten Mittheilungen (s. diese *Berichte XII*, 375 u. 2155). Nachzutragen ist, dass sowohl Bromcymol als Bromtetramethylbenzol durch Natrium nicht in einfacher Weise zersetzt werden, vielmehr neben viel Kohle der Grundkohlenwasserstoff zurückgebildet wird. Im Gegensatz hierzu war für die Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Terpentins constatirt worden, dass durch die Einwirkung des Natriums auf dieselben in weit glatterer Reaction stets mindestens 2 Kohlenwasserstoffe entstehen, deren einer wasserstoffärmer, der andere wasserstoffreicher ist, als das angewendete Terpentinderivat.

Mylius.

Physiologische Chemie.

Ueber Glycosamin von Georg Ledderhose (*Zeitschr. physiol. Chemie IV*, 139—159). I. Zusammensetzung und allgemeine Eigenschaften. — Hummerschalen werden mit verdünnter Salzsäure extrahirt, mit Wasser abgespült und mit concentrirter Salzsäure auf dem Sandbade erhitzt. Bei beginnender Bildung einer Krystallhaut wird schnell abgekühlt und das salzsaure Glycosamin ($C_6H_{13}NO_5$, HCl) krystallinisch erhalten. Die Beschreibung und Messung der Krystalle werden S. 142 näher angegeben. Sie sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich, aus der alkoholischen Lösung durch Aether fällbar. Sie haben süßen Geschmack mit salzig-bitterem Nachgeschmack. Ihre Lösung reagirt sauer; dieselbe hat stark reducirende Eigenschaften, dreht die Polarisationsebene nach rechts, ist mit Hefe nicht gährungsfähig. Das salzsaure Glycosamin wird durch Bleiacetat und Ammoniak gefällt.

II. Verhalten gegen Alkalien. Mit Natronlauge mässig erwärmt, verändert sich die weisse Farbe durch gelb in grün bis schwarz. Sämmtlicher Stickstoff wird als Ammoniak abgespalten und es tritt Karamelgeruch auf. Mit Natronlauge im geschlossenen Rohr über 100° erhitzt, bildet sich Brenzcatechin und Milchsäure. — Das Glycosamin wird durch alkoholische Kalilauge wie Traubenzucker gefällt.

III. Reduktion. Alkalische Kupferlösung wird schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen reducirt. Ebenso verhalten sich Silber- und Wismuthlösungen. Blaue Indigolösung durch Natriumcarbonat alkalisch gemacht, wird beim Sieden gelb. Die Reduktions-

kraft des salzsauren Glycosamins ist die gleiche wie die des Traubenzuckers, bezogen auf die relativen Molekulargewichte.

IV. **Specifische Drehung.** Die Lösung des salzsauren Glycosamins dreht die Polarisationsebene nach rechts und zwar ist die Energie der Drehung unabhängig von der Temperatur der Lösung, wird aber durch die Concentration beeinflusst. Bei einer Concentration von 10—16.5 pCt. ist das specifische Drehungsvermögen $\left(\frac{\alpha}{D}\right)$ gleich + 69.54.

V. **Fäulniss und Gährung.** Eine Probe des Salzes mit faulem Fibrin in einem Kolben ein Vierteljahr eingeschlossen, ergab bei der Destillation mit Schwefelsäure flüchtige Fettsäuren: Essigsäure und Buttersäure. — Mit Hefe ist das Glycosamin nicht gährungsfähig.

VI. **Verbindungen des Glycosamins.** Die schwefelsauren, essigsäuren, salpetersauren Salze sind krystallinisch und reagiren sauer. Mit Bleichlorid bildet das salzsaure Glycosamin ein unbeständiges Doppelsalz; mit Quecksilberjodidjodkalium entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Das freie Glycosamin, dargestellt durch Zersetzung der schwefelsauren Verbindung mit Barytwasser, krystallisirt in Nadeln. Es färbt sich auf Zusatz von Chinon intensiv rothbraun.

VII. **Versuche der Substitution der NH_2 -Gruppe durch OH.** Das salzsaure Glycosamin wurde mit Kaliumnitrit erhitzt und ein Körper von stark reducirenden Eigenschaften erhalten, der aber mit Hefe nicht gährungsfähig, somit nicht Traubenzucker war.

C. Preusse.

Ueber Pankreas-Secret vom Menschen von Erwin Herter (*Zeitschr. physiol. Chem.* IV, 160—164). Das Secret aus einer Cyste von einer menschlichen Leiche hatte seine diastatischen, emulgirenden und Fette spaltenden, sowie Fibrin lösenden Wirkungen bewahrt, war eiweissfrei und hinterliess eine Asche von reichlichem Gehalt an phosphorsaurem Alkali. Die Summe der darin enthaltenden organischen Bestandtheile betrug 17.9, die der anorganischen 6,2 pro mille.

C. Preusse.

Notizen von E. Salkowski (*Zeitschr. physiol. Chem.* IV, 133—136).

1. **Zur Kenntniss des Kreatinins.** Dasselbe reagirt aschefrei nur schwach alkalisch. Die Weyl'sche Reaction mit Natronhydrat und Nitroprussidnatrium giebt nur eine vorübergehende Rothfärbung. Säuert man aber nach dem Gelbwerden mit Essigsäure an und erhitzt, so entsteht zuerst eine grüne, später eine blaue, beständige Farbe.

2. **Das Verhalten des Rohrzuckers zu Silberoxyd.** Setzt man der ammoniakalischen Silberlösung etwas Natronlauge hinzu, so giebt auch Rohrzucker beim Erhitzen einen Silberspiegel. Ebenso verhalten sich Mannit und die Glycoside.

3. **Demonstration von präformirtem Urobilin im Harn.** 100 ccm Harn werden mit 50 ccm reinen Aethers geschüttelt, der Aether verdunstet. Der Rückstand mit einigen Cubikcentimeter Alcohol absolutus aufgenommen, zeigt die Eigenschaften des Urobilins.

4. **Die reducirende Substanz des Benzoësäureharns.** Nach Darreichung von benzoësaurem Natron wird aus dem angesäuerten Harn mit alkoholhaltigem Aether und Essigäther eine stickstoff- und chlorhaltige Säure von reducirenden Eigenschaften gewonnen.

C. Preusse.

Zur Abwehr von G. Hüfner (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 137—138*).

C. Preusse.

Zur Kenntniss der Kynurensäure von L. Brieger (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 89—92*). Wird Kynurensäure mit Bromwasser erhitzt, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung ein Körper der Formel $C_9H_3Br_4NO$, welcher an Alkohol oder beim Erhitzen für sich resp. mit fixen Alkalien einen Theil seines Broms abgibt. Beim Kochen mit Alkohol entweicht Bromäthyl und Bromwasserstoff, und es hinterbleibt ein Körper von der Formel $C_9H_4Br_3NO$. Eine Verbindung derselben Zusammensetzung wird erhalten, wenn Kynurin mit Bromwasser versetzt wird. Die Kynurensäure giebt mit Salzsäure eine durch Wasser leicht zersetzbare Verbindung.

C. Preusse.

Ueber das Verhalten löslicher Fermente im Thierkörper, von J. Béchamp und E. Baltus (*Compt. rend. 90, 373 und 539*). Diastase (aus gekeimter Gerste) geht, wenn ihre Lösung Hunden in das Blut eingespritzt wird, zum Theil in den Harn über; der Harn der Versuchsthiere (Hunde) wird stark links drehend und verwandelt Stärkekleister in Zucker. Die Einführung der Diastase in das Blut ruft erhebliche Störungen hervor, die zum Tode führen, wenn die Menge der eingespritzten Diastase etwa 0.35 g auf ein Kilogramm Körpergewicht des Versuchsthieres beträgt. — Die Einspritzung von Pankreatin in die Gefäße bewirkt ausnahmslos schwere Störungen und den Tod, wenn die Menge des eingeführten Pankreatins 0.15 g auf das Kilogramm Körpergewicht des Versuchsthieres erreicht. Das Pankreatin geht nur zu einem kleinen Theil in den Harn über.

Baumann.

Ueber ein verdauendes Ferment, welches sich bei der Brodbereitung bildet, von Scheurer-Kestner (*Compt. rend. 90, 369*). Es wird ein Verfahren zur Bereitung eines beliebig lange haltbaren Brodes, welches 50 pCt. Fleisch bez. geräucherten Speck enthält, beschrieben.

Baumann.

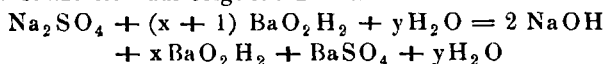
Ueber die Umwandlung der Stärke und des Glycogens durch diastatische Fermente, von Musculus u. v. Mehring (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 93—99*). Die kritische Besprechung einer von Seegen

in Pflüger's Archiv, Bd. XIX, veröffentlichten Arbeit über die Umwandlung des Glycogens durch Speichel und Pankreasferment charakterisirt den von Seegen gefundenen „Fermentzucker“ als ein Gemenge von Dextrin und Maltose (dem Spuren von Traubenzucker anhaften) und berichtigt einige von Seegen's Angaben über die Umwandlungsprodukte der Stärke und des Glycogens. C. Preusse.

Studien über die Bildung des Fettes und das Reifen der Oliven, von Dr. Angelo Funaro (*Gazz. chim. X, 82*). Im Wesentlichen werden die Resultate von Harz, de Luca und Roussille bestätigt, dass das Fett sich in der Frucht selbst und nicht in den Blättern bildet. Im Gegensatz zu de Luca aber wird von dem nur in geringer Menge und auch noch nach Bildung des grössten Theils des Fettes vorhandenen Mannit angenommen, dass er in keiner Beziehung zur Fettbildung stehe. Mylius.

Analytische Chemie.

Eine neue Methode zur alkalimetrischen Bestimmung von Sulfaten und ihre Anwendung bei der Untersuchung der Sulfatmasse von J. Grossmann (*Chem. News 41, 114—116*). Die Methode stützt sich auf folgende Reactionen:



und $2 \text{NaOH} + x \text{BaO}_2\text{H}_2 + x \text{CO}_2 = 2 \text{NaOH} + x \text{BaCO}_3 + x \text{H}_2\text{O}$. Die neutrale Lösung des Natriumsulfats (3.55 g) wird in ein 500 ccm haltendes Messgefäss gebracht, eine überschüssige abgemessene Menge von Baryumhydrat (250 ccm einer kalt gesättigten Lösung) hinzugefügt, die Flasche bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und umgeschüttelt. 250 ccm der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit werden in einen Kolben gebracht, etwa 10 Minuten lang Kohlensäure durchgeleitet und zur Zersetzung der Bicarbonate gekocht. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt des Kolbens in das Messgefäss zurück, füllt bis zu 500 ccm mit Wasser auf und filtrirt. 250 ccm des Filtrats, also $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Menge, werden mit $\frac{1}{4}$ normaler Schwefelsäure titrirt. Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter mit 2 multiplicirt gibt den Procentgehalt an Natriumsulfat. — Da der Aetzbaryt, wie er im Handel vorkommt, häufig Baryumnitrat enthält, so ist oft eine Correctur nöthig, die sich, da man eine gemessene Menge von Aetzbaryt zusetzt, leicht ausführen lässt, nachdem man den Gehalt desselben an Baryumnitrat bestimmt hat. — Um das Volum des Niederschlags von Baryumsulfat und Bariumcarbonat zu berücksichtigen, genügt es, für die angegebenen Verhältnisse (3.55 g Na_2SO_4 und

250 ccm BaO_2H_2 Lösung) vom Endresultat 0.4 pCt. abzuziehen. — Schliesslich bleibt noch stets ein Verlust von 1.3 pCt., dessen Ursache noch nicht aufgefunden werden konnte, der aber, bei Beibehaltung der genannten Mengenverhältnisse constant zu sein scheint und deshalb mit in Rechnung gezogen werden kann. — Das Sulfat der Sodafabrikation enthält nun z. B. freie Schwefelsäure, Aluminiumsulfat, Eisensulfat, Kalksulfat, Chlornatrium und Natriumsulfat. Auf Zusatz von Baryumhydrat wird die Schwefelsäure, Eisen und Thonerde und ein Theil des Kalkes gefällt. Der Rest des Kalkes fällt beim Einleiten von Kohlensäure mit dem Baryumcarbonat und im Filtrat ist nun durch einen einfachen Versuch die Menge des vorhanden gewesenen Natriumsulfats zu bestimmen. WIII.

Ueber die Einwirkung des Jods auf unterschwefligsaures Natron und über die Werthbestimmung des Braunsteins und doppelt chromsauren Kalis von S. U. Pickering (*Chem. Society 1880, I, 128*). Die Bildung von Natriumhydrosulfat neben tetrathionsaurem Natron wächst mit steigender Temperatur; bei 20°C . werden 2.1 pCt. Jod verbraucht, um NaHSO_4 zu bilden. Letzteres entsteht durch direkte Oxydation von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, nicht etwa durch eine secundäre Reaction aus $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Der Grad der Verdünnung, ein Ueberschuss von Jodkalium, die Dauer der Reaction, endlich die Menge der vorhandenen Salzsäure üben keinen Einfluss aus. — Die Methode Bunsen's für die Werthbestimmung des Braunsteins wurde als zuverlässig nur dann erkannt, wenn zur Zersetzung des Braunsteins eine concentrirte Salzsäure angewendet wird, da bei Anwendung einer verdünnten Säure Verlust an Chlor, wahrscheinlich durch Rückbildung von Salzsäure eintritt. Dasselbe findet bei der Bestimmung des sauren chromsauren Kalis statt, hier aber selbst bei Anwendung concentrirter Säure. In beiden Fällen jedoch ist der Verlust nicht bedeutend, da er im ungünstigsten Falle beim MnO_2 1.7 pCt., beim $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1.3 pCt. vom disponiblen Sauerstoff nicht überschreitet. Um diesen Verlust völlig zu vermeiden, wird empfohlen, das feingepulverte Material zu einem grossen Ueberschuss von Jodkaliumlösung zu fügen, eine geringe Menge Säure zuzusetzen und nach Abscheidung des Jods direct mit unterschwefligsaurem Natron zu titriren. Für die Analyse der Braunsteinerze ist die Methode freilich nicht anwendbar, da sie Abwesenheit von Eisenoxyd zur Voraussetzung hat. Schotten.

Chemische Untersuchung der Grosslüderer Mineralquelle bei Salzschlirf von E. Reichardt (*Arch. Pharm. XIII, 208*). 1000 Theile Wasser enthalten 21.9257 bei 100° getrocknete feste Stoffe und bei 11.5° und 0.76 M. Bar. 1627.59 ccm Kohlensäure. Die gelösten festen Stoffe sind:

Chlornatrium	15.4122	Schwefels. Strontian . .	0.0016
Chlorkalium	0.5996	Phosphorsaur. Kalk . .	0.0017
Chlorlithium	0.0032	Kohlensaur. Kalk . . .	1.6441
Chlormagnesium . . .	0.0518	- Magnesia	0.2135
Bromnatrium	0.1530	- Eisenoxydul	0.0473
Natron, organischs. .	0.4933	- Manganoxydul	0.0072
Schwefels. Kalk . . .	1.6118	Kieselsäure, lösl. . . .	0.3176
- Magnesia	1.3633	Thonerde	0.0045

Mylius.

Bestimmung der organischen Stoffe in den natürlichen Wässern v. E. Lechartier (*Ann. chim. phys.* 1880, 257). Hierüber ist bereits berichtet worden (diese Berichte XII, 2160).

Bericht über die Analyse von 4 Turiner Wässern von A. Lieben (*Gazz. chim.* X, 86).

Bericht über die Analyse von 4 Turiner Wässern von Stanislaus Cannizzaro (*Gazz. chim.* X, 115). Die beiden Abhandlungen enthalten Gutachten über die Trinkbarkeit von 4 Wässern, mit deren Untersuchung jeder der beiden Gelehrten besonders vom Stadtrath zu Turin betraut worden war.

Mylius.

Ueber die physikalisch-chemische Analyse der thonigen Erden von Fausto Sestini (*Gazz. chim.* X, 57). Die Methode von Schlösing (*Compt. rend.* 78, 1276) wird gerühmt, jedoch empfohlen, 12 Stunden (statt 24) absetzen zu lassen und 12 mal auszuwaschen, statt 6 mal.

Mylius.

Ein neuer und einfacher Apparat, um Substanzen in offenen Gefässen mit flüchtigen Lösungsmitteln zu behandeln von A. Wynter Blyth (*Chem. soc.* 1880, I, 140). Das offene Gefäss wird in ein unten am Rande mit einer tiefen, kreisrunden Rinne versehenes Metallgefäss gestellt. In die mit Quecksilber oder einer andern Sperrflüssigkeit gefüllte Rinne taucht ein am Boden abgesprengter Kolben. Der Hals des Kolbens wird mit einem je nach Erfordern aufrechten oder geneigten Kühler verbunden.

Schotten.

Ueber das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilber-Lösungen von F. Soxhlet (*Journ. pr. Chem.* Bd. 21, 227—317). Im Anschluss an frühere Mittheilungen über Gewichts- und massanalytische Bestimmung des Trauben-, Invert- und Milchsuckers (*chem. Centr.-Bl.* IX, 14 u. 15) werden noch Laktose, durch Säuren veränderter Milchzucker und Maltose in ihrem Verhalten zu alkalischer Kupferlösung, sowie alle Zuckerarten mit alkalischen Quecksilberlösungen geprüft. Die Zuckerarten sind mit Sorgfalt zum Theil nach neuen Methoden gereinigt. Zur Ermittlung des Reduktionsverhältnisses zu alkalischer Kupferlösung auf maassanalytischem Wege wird

stets durch eine Reihe von Einzelversuchen die Menge Fehling'scher Lösung festgestellt, welche die angewandte Zuckermenge gerade zu zersetzen vermag. — Um das ausgeschiedene Kupferoxydul mittelst der Wage zu bestimmen, wird es durch ein gewogenes, Asbest enthaltendes Kugelhöhrchen filtrirt, in demselben durch einen Wasserstoffstrom reducirt, und wieder gewogen. Es hat sich ergeben, dass jede der untersuchten Zuckerarten ein anderes Reduktionsvermögen für alkalische Kupferlösung hat, und dass das Reduktionsverhältniss zwischen Kupfer und Zucker kein constantes ist, sondern dass es abhängig ist 1) von der Concentration der aufeinander wirkenden Lösungen; 2) von der Menge des in Lösung befindlichen Kupfers. Daher reduciren auch, wenn man beim Titriren die Zuckerlösung allmählich einfliessen lässt, die zuerst zufließenden Cubikcentimeter stärker als die folgenden, so dass das Reduktionsvermögen während der ganzen Operation nicht constant bleibt. Die Hauptresultate der Untersuchung sind in Folgendem zusammengestellt:

Invertzucker. 0.5 g in 1 proc. Lösung = 101.2 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt). 0.5 g in 1 proc. Lösung = 97.0 ccm Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Reduktionsverhältniss = 1:10.12 — 1:9.70. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt, Kupferüberschuss erhöht das Reduktionsvermögen.

Traubenzucker. 0.5 g in 1 proc. Lösung = 105.2 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt). 0.5 g in 1 proc. Lösung = 101.1 ccm Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Er hat also im Gegensatz zu den bisherigen Angaben ein grösseres Reduktionsvermögen wie der Invertzucker. Sonst verhält er sich ebenso.

Milchzucker. 0.5 g in 1 proc. Lösung = 74 ccm Fehling'scher Lösung. Reduktionsverhältniss 1:7.40. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung hat fast keinen Einfluss auf das Reduktionsvermögen, Kupferüberschuss erhöht dasselbe aber in geringerem Masse, als bei Trauben- und Invertzucker.

Laktose. 0.5 g in 1 proc. Lösung = 98 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt). 0.5 g in 1 proc. Lösung = 94 ccm Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Reduktionsverhältniss 1:9.8 — 1:9.4. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt das Reduktionsvermögen der Laktose in demselben Grade, wie das des Trauben- und Invertzuckers. Kupferüberschuss erhöht das Reduktionsverhältniss in etwas geringerem Masse.

Lävulose. Für diese berechnen sich nach den für Invert- und Traubenzucker erhaltenen Zahlen: 0.5 g in 1 proc. Lösung = 97.2 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt). 0.5 g in 1 proc. Lösung = 93.0 ccm Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Reduktionsverhältniss = 1:9.72—1:9.3. Verdünnung und Kupferüber-

schuss wirken wie beim Traubenzucker, das Reduktionsvermögen gleicht wahrscheinlich dem der Laktose.

Veränderter Milchzucker ist im Reduktionsvermögen dem Invertzucker gleich.

Maltose. 0.5 g in 1 proc. Lösung = 64.2 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt). 0.5 g in 1 proc. Lösung = 67.5 ccm Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Reduktionsverhältniss 1 : 6.09—1 : 6.41. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erhöht das Reduktionsvermögen. Kupferüberschuss ist bei Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung ohne Einfluss, bei starker Verdünnung erhöht er das Reduktionsvermögen. Die Annahme, 1 Aeq. Zucker reducire 10 Aeq. Kupferoxyd, ist hiernach ebenso wie die Angabe, dass Invertzucker, Laktose und veränderter Milchzucker das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers besässen, unrichtig. — Zur Bestimmung des Zuckers empfiehlt sich als Methode von allgemeiner Anwendungsfähigkeit das massanalytische Verfahren in der oben erwähnten im Original genau beschriebenen Form. Mittelst derselben ist es unter kleinen Modifikationen möglich, den Zucker auch in stark gefärbter Lösung oder einen leicht reducirenden neben einem schwerer reducirenden Zucker zu bestimmen. Auch durch Gewichtsanalyse gelingt die Bestimmung des Zuckers nach der Märker'schen Methode, doch bedarf man dazu für jede Zuckerart einer besonderen Tabelle, wie solche von Allihn, Meissl und dem Verfasser des Originals ausgearbeitet sind. Bei der Untersuchung der Zuckerarten gegen alkalische Quecksilberlösungen sind die Methoden von Sachse und Knapp eingehend geprüft worden. Danach ist der von Knapp für seine Lösung angegebene Wirkungswerth nicht richtig. Die Sachse'sche Lösung hat wie die Knapp'sche den Nachtheil, dass Titrirungen mit allmählichem Zusatz von Zuckerlösung andere Resultate liefern, als wenn der Zusatz auf einmal erfolgt, wenn auch die Wirkung bei beiden nicht dieselbe ist. Die Verschiedenheit der Reduktionswirkung der beiden Lösungen gegen Traubenzucker ist auffallend, da sie fast denselben Quecksilbergehalt haben. Es lässt sich dies nur theilweise aus dem Einfluss des verschiedenen Alkaligehalts erklären. Invertzucker reducirt die Knapp'sche Lösung in demselben, die Sachse'sche in einem andern Verhältniss wie Traubenzucker. In einer kleinen Tabelle ist das Reduktionsvermögen der Fehling'schen gegenüber den beiden Quecksilberlösungen zusammengestellt. Im Allgemeinen wird der Titrirung mit Fehling'scher Lösung der Vorzug gegeben. Die Quecksilbermethoden sind aber von Wichtigkeit, wenn es sich darum handelt, die Identität einer Zuckerart festzustellen oder zwei Zuckerarten neben einander zu bestimmen, was durch Combination der verschiedenen Methoden erreicht werden kann.

Ueber den Gebrauch des Spektroskops zur Unterscheidung der Anthracene von Benj. Nickles (*Chem. News* 41, 52 u. 95). Die Untersuchungen von Morton (*Chem. News* 26, 199; 31, 35 und 45) werden für die Praxis verwertet, um die lästigen hochsiedenden Kohlenwasserstoffe (Chrysen u. Pyren), im Robantracen nachzuweisen. Die Methode ist darauf gegründet, dass die gelbe Substanz, welche dem Chrysen so hartnäckig anhängt, ein Absorptionsband unmittelbar jenseit G und 2 Bänder zwischen F und G giebt. Um die Anwesenheit dieses gelben Körpers, resp. der genannten Kohlenwasserstoffe, im Anthracen festzustellen, genügt es, eine kleine Menge desselben in Benzol warm zu lösen und das Filtrat mittelst eines Taschenspektroskops zu untersuchen.

Mylius.

Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloide von G. Kerner (*Arch. Pharm.* XIII, 186). Die schon im Jahre 1862 (*Zeitschr. anal. Chem.* I, 150) veröffentlichte qualitative Untersuchungsmethode für Chininsulfat auf einen Gehalt an Cinchonidin wird für quantitative Bestimmungen verwendbar gemacht. Sie beruht darauf, dass Cinchonidinsulfat leichter in Wasser löslich ist, als Chininsulfat, Cinchonidin aber sich schwieriger in Ammoniak löst, als Chinin. Um den Gehalt an Cinchonidin in einem hiervon nicht über 2 pCt. enthaltenden Chininsulfat zu bestimmen (nur solche Gemenge kommen in Betracht, da für das officinelle Chininsalz ein höherer Grad der Reinheit verlangt wird), soll folgendermassen verfahren werden: Man schüttelt zur Herstellung einer Normalchininlösung 5 g völlig reines Chininsulfat mit Wasser und filtrirt nach 12—18 Stunden. 10 ccm des Filtrats werden aus einer in $\frac{1}{10}$ ccm getheilten Bürette mit 5 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0.92 Vol. Gew. versetzt und geschüttelt, bis der anfänglich gebildete Niederschlag fast gelöst ist. Hierauf wird allmählich mit dem Ammonzusatz fortgefahren, bis die Flüssigkeit vollständig klar ist. Es werden im Ganzen etwa 6 ccm Ammonflüssigkeit verbraucht werden. Das auf den Grad seiner Reinheit zu untersuchende Chininsulfat wird ebenfalls 12 Stunden mit 10 Th. kalten Wassers digerirt und vom Filtrat 10 ccm mit derselben Ammoniakflüssigkeit wie vorher behandelt. Bei Cinchonidingehalt wird jetzt eine grössere Menge Ammoniak bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit verbraucht und zwar ist für je 0.288 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0.92 Vol. Gew. 1 mg Cinchonidinsulfat, für die angewendete Menge Chininsulfat demnach 0.1 pCt. in Rechnung zu bringen.

Mylius.

Ueber die Anwesenheit der Samen von *Lychnis Githago* (Kornrade) im Getreidemehl von A. Petermann (*Ann. chim. phys.* 1880, 243). 500 g Mehl werden mit 1 l Spiritus heiss ausgezogen, das Filtrat mit absolutem Alkohol gefällt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Letzteres wird bei 100° getrocknet und mit kaltem

Wasser ausgezogen. Der Auszug abermals mit absolutem Alkohol gefällt, liefert, wenn Samen von *Lychnis Githago* mit dem Getreide vermahlen worden waren, einen Niederschlag von den Eigenschaften des Saponins: Starkes Schäumen der wässrigen Lösung, brennender Geschmack, reducirende Wirkung auf Silbernitrat, reducirende Wirkung auf Fehling's Lösung erst nach der Spaltung mit Salzsäure, Fällbarkeit durch Bleiacetat, nicht aber durch Tannin. Mylius

220. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Alexander Maria y Garcia in Aquilas. Entsilbern von Blei. (Engl. P. 708 v. 21. Febr. 1879.) Durch Einblasen von Luft unter Druck wird das geschmolzene Blei von Antimon, Eisen und andere Unreinigkeiten befreit. Die Luft wird durch eine bis nahezu auf den Boden der Pfanne reichende Röhre eingeführt. Der entstehende Schaum enthält neben Bleioxyd wesentlich Eisen- und Antimonoxyd. Nach Entfernung desselben wird das Blei durch Zink entsilbert. Die Blei-, Zink-, Silberlegirung wird ebenfalls der Wirkung des Luftgebläses ausgesetzt. Ebenso das rückständige, zinkhaltige Blei. Die zuerst erhaltenen Oxyde werden mit Holzessig behandelt. Die von dem Antimonoxyd getrennte Lösung wird auf Bleiacetat verarbeitet. Die silberreichen Oxyde werden durch Essig in Silber-, Zink- und Bleiacetat geschieden. Es wird also die Cupellation vermieden. Die zuletzt erhaltenen Blei- und Zinkoxyde werden ebenfalls in Essig gelöst, wobei noch ein wenig Silber gewonnen wird. Aus den Acetaten wird durch Krystallisation Bleizucker gewonnen; aus der Mutterlauge wird durch Soda Zinkcarbonat gefällt, so dass Natriumacetat als Nebenprodukt erhalten wird.

Juan Francisco Nepomuceno Macay in Charapoto, Ecuador. Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Eisenoxyd und Kupferchlorid. (D. P. 9565 v. 20. Nov. 1879.) Eine Lösung von Eisenchlorid wird mit Kupferoxychlorid unter Luftzutritt zum Sieden gebracht. Das Eisenchlorid kann durch Eisensulfat und Chlornatrium ersetzt werden.

K. und Th. Möller in Kupferhammer bei Brackwede. Verfahren der Reinigung von Fabrikwässern, welche suspendirte Stoffe enthalten. (D. P. 9276 v. 11. Oct. 1879; Zusatz zu D. P. 7014 v. 20. Aug. 1878.) In das mit Aetzkalk behandelte Abfallwasser soll nicht, wie früher, Kohlensäure eingeleitet werden; sondern man lässt es ein Gradirwerk oder eine schwach geneigte Fläche passiren, so dass der Kalk durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure gefällt wird. Ferner wird beansprucht, nach der Reini-