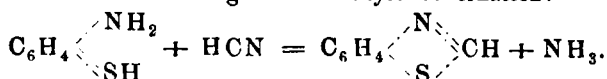


gewinnen lassen. In der That wird denn auch bei der Wechselwirkung zwischen salzsaurem Amidophenylmercaptan und Cyankalium, alsbald unter Ammoniakentwicklung die Methenylbase erhalten:



Die Reaction vollzieht sich schon unter gewöhnlichem Druck, wenn die wässerigen Lösungen der beiden Körper gelinde mit einander erwärmt werden.

Substituirt man der Blausäure Acetonitril oder Benzonitril, so wird beziehungsweise die Aethenyl- oder die Benzenylbase erzeugt. Man muss aber in diesem Falle die beiden Bestandtheile einige Zeit lang in geschlossener Röhre bei 180° mit einander digeriren. Die beiden Basen werden alsdann aber auch in reichlicher Menge erhalten.

Mit lebhafter Dankbarkeit gedenke ich am Schlusse dieser Arbeit der trefflichen Hülfe, welche mir die HH. F. Mylius und N. Nagai bei der Ausführung derselben geleistet haben.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber das Verhältniss der Moleculargewichte von Substanzen zu den specifischen Gewichten derselben im flüssigen Zustande von A. E. Thorpe, Fortsetzung (*Chem. soc. 1880, I, 327*), lässt sich im Auszug nicht wiedergeben. Schotten.

Ueber die Einwirkung des Phosphoniumjodids auf Schwefelkohlenstoff von Hans Jahn (*Wien, Acad. Ber. LXXX, II, 1089*). Siehe diese Berichte XIII, 127 u. 614.

Ueber die Oxydation der Haloidsalze von Hans Schulze (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 407*). Der Verfasser bespricht das Verhalten der Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride der Metalle beim Behandeln mit Sauerstoff, Kaliumchlorat, Obromat, Kieselsäure, Borsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure in der Hitze, indem er eine gedrängte Uebersicht sowohl über die bekannten als neu beobachteten Thatsachen giebt. Von letzteren sowie von den gewonnenen allgemeinen Anschauungen sind folgende hervorzuheben: Entgegen der

allgemein verbreiteten Annahme, dass gewisse Chloride nur einer Zersetzung durch Wasserdampf unterliegen, indem sie beim Glühen theilweise in Oxyde übergehen, wird festgestellt, dass durch Ueberleiten von trockenem Sauerstoff über die rothglühende Substanz unter Freiwerden von Chlor theilweise in Oxyde verwandelt werden: Die Chloride des Lithiums, Calciums, Strontiums, Magnesiums, Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts, Zinks, Aluminiums, Chroms, Bleis, Kupfers. Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Bariumchlorid, Quecksilberchlorid und Silberchlorid werden bei dieser Behandlung nicht zersetzt. Zinnchlorür liefert Zinnoxid und Zinnchlorid, Zinnchlorid bleibt für sich unangegriffen, wenn man es mit Sauerstoff gemengt durch ein glühendes Rohr leitet, giebt aber mit Sauerstoff über glühenden, platinirten Asbest geleitet, ebenfalls Chlor ab. Im Allgemeinen ergibt sich, dass Sauerstoff um so leichter aus glühenden Chloriden Chlor frei macht, je schwieriger Chlor aus dem glühenden Oxyde des betreffenden Metalles Sauerstoff abzuschneiden vermag. Die Bromide verhalten sich den Chloriden analog, nur wird bereits Bariumbromid, wenn auch unbedeutend, zersetzt. Von den Jodiden geben Kaliumjodid und Natriumjodid das Jod zum Theil, die übrigen, mit Ausnahme der nicht zersetzbaren Jodide von Silber und Quecksilber, ganz ab. Die Zerlegbarkeit nimmt demnach in dem Verhältniss zu dem Atomgewicht der Halogene zu. Von den Fluoriden wird festgestellt, dass sie, im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen von Fremy durch trockenen Sauerstoff beim Glühen nicht zersetzt werden. Fremy hatte mit Platinröhren operirt, welche unmittelbar von der Flamme bespült wurden, daher zur Diffusion von Verbrennungsgasen Veranlassung gaben. Beim Schmelzen mit Kaliumchlorat werden die Chloride, Bromide und Jodide mit Ausnahme derjenigen des Silbers und Quecksilbers in Halogen und Oxyde zerlegt, viele unter Erglühen. Zum Schluss wird noch das Verhalten der Haloidsalze gegen Sauerstoff beim Glühen mit Säureanhydriden untersucht, wodurch im Allgemeinen die Resultate der Untersuchungen Schönbeins über diesen Gegenstand bestätigt werden. Hinsichtlich weiterer Details muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Mylius.

Ueber Borowolframate von D. Klein (*Bull. soc. chim.* XXXIII, 406 — 409). Aus einem Gemisch gleicher Gewichte Wolframsäurehydrat und dem Kaliumpentametaborat, $\text{KH}_4\text{Bo}_5\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$, werden zu radialfaserigen Massen angeordnete, nadlige Krystalle erhalten, die sehr beständig und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind; ihre Zusammensetzung ist gegeben durch den Ausdruck $2\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot \text{Bo}_2\text{O}_3 + 15\text{H}_2\text{O} =$ Kaliumboroduodeciwolframat. Das entsprechende Bariumsalz krystallisirt in derben, glänzenden

Octaëdern, und enthält 20 Moleküle Krystallwasser. Hinsichtlich der Krystallform sind die beiden Salze den entsprechenden Salzen der Metawolframsäure $R_2O \cdot 4WO_3$, sehr ähnlich resp. damit identisch.

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber einige Reaktionen des tertiären Butyljodids von L. Dobbin (*Chem. soc. 1880, I, 236*). Tertiäres Butyljodid — dargestellt durch Zersetzung von primärem Isobutyljodid mit alkoholischem Kali und Einleiten des so gewonnenen Isobutylens in concentrirte Jodwasserstoffsäure — wird, mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln zwei Tage in Berührung gelassen, glatt in Trimethylcarbinol übergeführt. Bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge trocknen Zinkoxyds gemischt, wird es in Isotributylen, $C_{12}H_{24}$, übergeführt. Mit metallischem Natrium auf dem Wasserbad erhitzt, zerfällt das tertiäre Butyljodid in Isobutylen, Isotributylen und Wasserstoff.

Schotten.

Ueber eine Entstehungsweise von Acetal von R. Engel und de Girard (*Bull. soc. chim. 33, 457*. Vergl. diese Berichte XIII, 1022).

Verfahren zur continuirlichen Herstellung von Essigäther von J. A. Pabst (*Bull. soc. chim. XXXIII, 350—351*). Das Verfahren ist demjenigen der Aethylätherbereitung nachgebildet. 50 ccm Schwefelsäure und ebenso viel Cubikcentimeter Alkohol werden in einer Retorte auf 140° erhitzt, dazu lässt man ein Gemisch von 1 L Alkohol (96 pCt.) und von 1 L Essigsäure (93 pCt.) langsam einfließen. Zunächst geht etwas Aethyläther, dann eine Flüssigkeit über, welche ziemlich constant 85 pCt. Essigäther enthält. Die Reaktion verläuft zwischen $130—135^{\circ}$; bei 145° entsteht bereits schweflige Säure. Die Ausbeute betrug 1350 g d. h. 78 pCt., resp. 90 pCt. der theoretischen Menge. Hinsichtlich der Löslichkeit des Essigäthers in gesättigter Chlorcalciumlösung ist zu bemerken, dass reiner Essigäther nicht aufgenommen wird, wohl aber, wenn er mit 90 pCt. Alkohol vermischt ist: 1 Volum Essigäther, 1 Volum Alkohol und 2 Volum Chlorcalciumlösung gaben eine homogene Flüssigkeit. Der Essigsäuremethyläther lässt sich der Aethylverbindung analog gewinnen, bei dem Versuch den essigsäuren Amyläther zu bereiten, traten jedoch Nebenreaktionen ein. Um die wechselseitige Vertretung der Alkohole bei der Aetherbildung zu verfolgen, liess Verfasser in ein Gemisch von 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Aethylalkohol eine Mischung von je 100 ccm Methylalkohol und Essigsäure einfließen. Die ersten Destillate enthielten wesentlich Methylacetat, die letzten reines Aethyl-

acetat, im Kolben fanden sich ungefähr gleiche Mengen Schwefel- und Aethylschwefelsäure, ausserdem Alkohol, Essigsäure und zurückgebliebenes Aethylacetat.

Gabriel.

Herstellung von Acetonitril von E. Demarçay (*Bull. soc. chim. XXXIII, 456—457*). Wird Acetamid unter Zusatz von etwas Eisessig über dessen Siedepunkt erhitzt [in einem Kolben, der mit Le Bel-Henninger'schem Dephlegmator (vgl. *diese Berichte VII, 1084*) von genügender Länge versehen ist, damit kein Acetonitril übergeht], so destillirt eine Flüssigkeit, die, mit Pottasche von Wasser und von Essigsäure befreit, reines Acetonitril darstellt; die Ausbeute ist vorzüglich, doch verläuft die Reaktion sehr langsam: 400—500 g Acetamid brauchen zur Umsetzung eine volle Woche (Tag und Nacht).

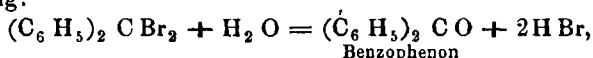
Gabriel.

Ueber die Constitution der Rosanilinsalze und analoger Farbstoffe von Rosenstiehl (*Bull. soc. chim. XXXIII, 342—350*). Ist eine Discussion der in neuerer Zeit aufgestellten Constitutionsformeln der Farbstoffe, welche sich in kurzem Auszug nicht wiedergeben lässt.

Gabriel.

Einwirkung des Broms auf Diphenylmethan von C. Friedel und M. Balsohn (*Bull. soc. chim. XXXIII, 337—342*). Das angewandte Diphenylmethan wurde aus Benzylchlorid (100 g) und Benzol (500 g) unter allmählichem Zusatz von Aluminiumchlorid (30—40 g) bereitet. (50—60 g Ausbeute).

1) Diphenyldibrommethan, $(C_6H_5)_2CBr_2$, entsteht, wenn man bei 140—150° nach und nach 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Diphenylmethan fliessen lässt. Bei einem Versuch, das braune, flüssige, bald erstarrende Reaktionsprodukt zu reinigen, trat unter anderen Zersetzungsprodukten (wahrscheinlich) Tetraphenyläthylen vom Schmelzpunkt 240° auf (unrein bromhaltig; das reine schmilzt bei 220°, vgl. Städel, *diese Berichte VI, 189; IX, 562*), welches in Toluol gelöst, über Wasser geschichtet und mit Natrium behandelt, fast völlig bromfreie, bei 204—206° schmelzende Nadeln lieferte, die der Analyse nach als Tetraphenyläthan anzusprechen waren. Das Diphenyldibrommethan zerfällt mit Wasser bei 150° grösstentheils nach folgender Gleichung:



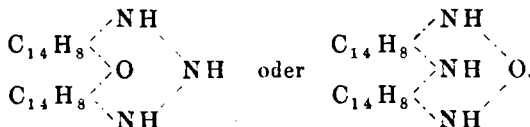
wodurch die angenommene Constitutionsformel bestätigt war; eine gewisse Menge bleibt bromhaltig, woraus zu schliessen ist, dass bei Einwirkung des Broms auf Diphenylmethan ein Theil des Halogens in Phenylkerne eingetreten war.

2) Diphenylmonobrommethan, $(C_6H_5)_2CH.Br$, wird aus 1 Molekül Diphenylmethan und 1 Molekül Brom bei 150° erhalten. Zwischen Fliesspapier von anhaftendem Oel befreit, bildet es fast

weisse, bei 45° schmelzende Krystalle, welche sich bei der Destillation zersetzen. Die in der aufgelösten Formel angegebene Lagerung des Bromatoms erhellt aus folgenden Umsetzungen: Mit Alkohol, schneller mit alkoholischem Kali giebt der Bromkörper Linnemann's Aethylbenzhydroläther $(C_6H_5)_2HC.O C_2H_5$. Siedepunkt 288° . (*Ann. Chem. Pharm.* 133, 17¹⁾); durch amyalkoholisches Kali erhielt man Amylbenzhydroläther, $(C_6H_5)_2H.C.OC_5H_{11}$, bei ca. 310° siedend. Kaliumacetat giebt essigsäures Benzhydrol $(C_6H_5)_2H.C.O.C_2H_3O$. Siedepunkt ca. 300° , woraus durch alkoholisches Kali Benzhydrol vom Schmelzpunkt 65° abgeschieden wird; letzteres entsteht auch neben Benzhydroläther $C_6H_5(C_{13}H_{11})_2O$ vom Schmpkt. 110° , wenn Diphenylmonobrommethan mit Wasser entweder gekocht oder bei 150° digerirt wird: auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, allerdings langsamer, die Umwandlung des Diphenylmonobrommethans in Benzhydroläther.

Gabriel.

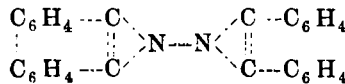
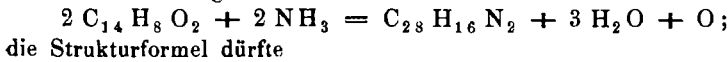
Ueber das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Ammoniak von E. von Sommaruga (*Wien, Acad. Ber.* LXXXI, II, 204). Wurde Phenanthrenchinon mit Alkohol übergossen und trocknes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet, so bildete sich das schon von Anschütz und Schultz und von Zincke beobachtete Phenanthrenchinonimid. Nach 36stündiger Digestion der mit den Imidkrystallen durchsetzten Lösung in einem Franklandschen Digestor bei 100° blieb eine noch stark nach Ammoniak riechende, gelbbraun gefärbte Lösung mit reichlicher Krystallausscheidung. Die Lösung enthält neben einem Harz, das fast die Hälfte des Gewichts des angewendeten Phenanthrenchinons beträgt, aber kein solches ist, zwei krystallisirte Körper. Der eine, der von kaltem Alkohol nicht aufgenommen wird, hat basische Eigenschaften und die Zusammensetzung $C_{28}H_{19}N_3O$ (Schmelzpunkt 282°). Dass der Körper in Eisessiglösung mit Zinkstaub behandelt, nicht zerfällt, spricht für eine symmetrische Formel:



Der zugleich mit dem Harz von kaltem Alkohol aufgenommene Körper wird mit Salzsäure ausgezogen; er scheint Phenanthrenimid zu sein $C_{14}H_8(NH)_2$. Der von der ursprünglichen alkoholischen Lösung abfiltrirte, krystallinische Rückstand enthält zwei Körper, deren einer sich mit Eisessig ausziehen lässt. Aus wenig Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, oder aus Eisessiglösung durch Alkohol

¹⁾ Dort ist offenbar in Folge eines Druckfehlers der Siedepunkt zu 183° angegeben.

gefällt, oder noch besser erst nach Behandlung der Eisessiglösung mit Zinkstaub durch Alkohol gefällt, wurde der Körper in weissen Krystallen erhalten und erwies sich bei der Analyse als dem vorerwähnten Diphenanthrenoxytriimid isomer (Schmelzpunkt über 300°); es kommt ihm wahrscheinlich die andere der symmetrischen Formeln zu. Der in Eisessig unlösliche Körper ist der von Anschütz und Schultz beschriebene, in viel concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Körper, für den sie annähernd die Formel $C_{14}H_{10}N_2$ gefunden hatten. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb der Siedetemperatur des Schwefels; durch mehrmalige Sublimation gereinigt, ergab er die Formel $C_{28}H_{16}N_2$. Er soll Diphenanthrenazotid heissen, entstanden nach der Gleichung:



sein; diese Formel spricht für Gräbe's Phenanthrenchinonformel, in der die zwei Sauerstoffatome mit einander verbunden sind.

Schotten.

Untersuchungen über das Pikrotoxin von L. Barth und M. Kretschy (*Wien, Acad. Ber. LXXXI, II, 7*). Durch fraktionirte Krystallisation aus Benzol und nächst dem aus Wasser lassen sich aus Pikrotoxin drei Bestandtheile aussondern: Pikrotoxin, Pikrotin und Anamirtin und zwar im Mengenverhältniss von 32:66:2. Pikrotoxin (Schmelzpunkt 201°) reducirt Silbernitrat besonders bei Zusatz von Ammoniak, und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen; es ist ausnehmend bitter und sehr giftig. Aus zahlreichen Analysen lässt sich die Formel $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ berechnen. Unter nicht ermittelten Umständen erleidet es beim Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser Veränderungen, welche sich im Schmelzpunkt und im Kohlenstoffgehalt bemerklich machen. — Pikrotin, in Benzol schwerer löslich (Schmelzpunkt 250—251°), zeigt sonst dieselben Eigenschaften, ist aber nicht giftig. Seine Zusammensetzung ist $C_{25}H_{30}O_{12}$ mit wechselndem Krystallwassergehalt; wahrscheinlich ist es identisch mit dem Hydrat des Pikrotoxids von Paterno und Ogliastro (*diese Berichte XII, 685, Gazz. chim. VII, 193 u. IX, 57*). Anamirtin, beim Umkrystallisiren des neuen Pikrotoxins aus Wasser in den Mutterlaugen gefunden, hat neutrale Reaktion, reducirt weder ammoniakalische Silberlösung, noch Fehling'sche Kupferlösung, hat kaum bitteren Geschmack und ist nicht giftig. Die Analysen entsprechen ungefähr der Formel $C_{19}H_{24}O_{10}$.

Schotten.

Hopfenbitter und Hopfenharze von Max Issleib (*Arch. Pharm. XIII, 345*). Der Bitterstoff des Hopfens, von welchem in den Hopfen-

zapfen 0.004 pCt., in den Hopfendrüsen 0.11 pCt. enthalten sind, wird am besten aus letzteren gewonnen, indem man dieselben fe'n reibt, mit Quarzsand vermischt, durch kaltes Wasser erschöpft, den Auszug mit Knochenkohle mehrere Tage digerirt, bis er den bitteren Geschmack verloren hat, die Kohle mit Alkohol auskocht, diesen abdestillirt, den Rückstand mit Wasser versetzt, und nach Entfernung des ausgeschiedenen Harzes die so erhaltene wässrige Lösung mit Aether ausschüttelt. Durch Verdunsten des Aethers erhält man dann den Bitterstoff als hellgelbe, in Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether leicht lösliche Masse, deren wässrige Lösung durch Alkalien tief gelb gefärbt und von Bleizucker, Bleiessig und Gerbstoff nicht gefällt wird. Seine Zusammensetzung wurde $C_{29}H_{46}O_{10}$ gefunden. Mit Säuren zerfällt er unter Aufnahme von Wasser in Lupuliretin ($C_{10}H_{16}O_4$) und Lupulinsäure ($C_{48}H_{92}O_{24}$), deren Barytsalz, $C_{48}H_{90}BaO_{24}$, mit 5 H_2O krystallisirt. — Das oben erwähnte Harz hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$. — In der durch Aether vom Hopfenbitter befreiten, wässrigen Lösung des Lupulinextraktes findet sich ein Körper, welchem die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_6$ zugeschrieben wird.

Mylus.

Physiologische Chemie.

Ueber das Chlorophyll (zweite Abhandlung)¹⁾, von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. physiol. Chem.* IV, 193). Das Chlorophyllan wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht merkbar verändert. Erst beim Erhitzen desselben mit Aetzkali auf 170° und allmähliche Steigerung der Temperatur bis 260—290° tritt Zersetzung ein. Als Produkte derselben wurden erhalten: 1) Ammoniak (oder eine Ammoniakbase von niedrigem Molekulargewicht); 2) ein neutraler Körper, der aus der alkalischen, wässrigen Lösung durch Aether aufgenommen wird und schwer krystallisirt (9.5 pCt. des angewandten Chlorophyllans); 3) eine in Aether mit purpurrother Farbe lösliche Säure, die Dichromatinsäure, die das Hauptprodukt der Einwirkung von Aetzkali auf das Chlorophyllan darstellt (Ausbeute etwa $\frac{2}{3}$ des angewandten Chlorophyllans), und durch höchst merkwürdige, optische Eigenschaften ausgezeichnet ist. Die Dichromatinsäure, $C_{20}H_{34}O_3$, ist leicht zersetzlich und krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung nur unvollkommen, sie ist einbasisch und bildet ein rothes Bariumsalz, $(C_{20}H_{33}O_3)_2Ba$, das in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Die ätherische Lösung der Dichromatin-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1555.

säure ist schön purpurroth, stark fluorescirend, in äusserster Verdünnung noch rosenroth gefärbt. Im durchfallenden Lichte zeigen die Lösungen bei der spektroskopischen Untersuchung 6 Absorptionsbänder, die zwischen den Linien *C* und *F* deutlich erkennbar sind. Das Spektrum des Fluorescenzlichtes in der Lösung besteht aus zwei nahe bei einander stehenden, ungefähr gleich breiten, rothen Lichtbändern, die durch einen schmalen, völlig dunkeln Zwischenraum getrennt sind. Die Stellung der beiden Lichtbänder im Spektrum des Fluorescenzlichtes entspricht fast genau den beiden ersten Absorptionsbändern des Spektrums im durchfallenden Lichte zwischen *C* und *D*. Das Chlorophyll zeigt dieselbe Uebereinstimmung zwischen fluorescirendem Lichte und der Lichtabsorption bei durchfallendem Lichte, wenn auch die Lage der Absorptionsstreifen und des Fluorescenzlichtes im Spektrum eine andere ist, als bei der Dichromatinsäure. Die Dichromatinsäure zersetzt sich schon beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung theilweise unter Abscheidung eines in Aether schwer löslichen, violett-schwarzen Körpers, der in seinen Absorptionserscheinungen grosse Aehnlichkeit mit der Dichromatinsäure zeigt. Bei gelinder Einwirkung von Säuren entsteht aus der Dichromatinsäure ein anderer, durch seine optischen und chemischen Eigenschaften wesentlich verschiedener Farbstoff, das Phylloporphyrin. Dieser Körper ist in wässriger Säure mit bläulicher Purpurfärbung löslich und wird aus der Lösung durch vorsichtige Neutralisation mit Barytwasser als flockiger Niederschlag gefällt, der zu einer fast schwarzen Masse mit violettem Metallglanz trocknet. Die Lösung des Phylloporphyrins zeigt in ihren Lichtabsorptionsverhältnissen eine sehr auffallende Aehnlichkeit mit einem von Hoppe-Seyler durch Spaltung des Hämoglobins mittelst Säuren früher dargestellten Farbstoffe, dem Hämatorporphyrin¹⁾. Bezüglich der Einzelheiten, insbesondere der optischen Eigenschaften der beschriebenen Farbstoffe, muss auf das Original verwiesen werden.

Baumann.

Ueber das Legumin, A. Bleunard (*Compt. rend. 90, 1080*, vergl. *d. Ber. XIII, 1032*). 100 g Legumin lieferten nach 48stündigem Erhitzen mit 300 g Barythydrat auf 150° folgende Produkte: Ammoniak 4.5 g; Kohlensäure 3.1 g; Oxalsäure 4.38 g; Essigsäure 2.8 g; Rückstand (Amidosäuremenge) 100 g. Letzterer bestand aus: Tyrosin 3 g; $C_{16}H_{20}N_2O_4$ und Amidobaldriansäure 31 g; $C_9H_{18}N_2O_4$ 15 g; $C_7H_{14}N_2O_4$ und Alanin 51 g.

Baumann.

Ueber das Vorkommen von Ammoniak in Pflanzen, H. Pellet (*Compt. rend. 90, 876 und 927*). Die Bestimmungen des Ammoniaks wurden in folgender Weise ausgeführt: 5 g der frischen oder

¹⁾ Hoppe-Seyler, physiolog. Chemie, Theil III, S. 393 und 397, 1879.

bei niederer Temperatur getrockneten, zerkleinerten Pflanzen wurden mit 200 ccm Wasser und 5ccm reiner Salpetersäure eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt; hierauf wurde mit 4 g Magnesia gesättigt und destillirt. Im Destillate wurde das Ammoniak in üblicher Weise bestimmt. Bei verschiedenen Pflanzen wurden in 100 g folgende Mengen von Ammoniak gefunden:

Zuckerrüben: in den trockenen Blättern . . .	0.155 g,
„ in den Samen von 1878 . . .	0.168 g,
„ in den Samen von 1879 . . .	0.216 g,
„ in den trockenen Wurzeln . . .	0.196 g und 0.147 g,
Getreide: Samen	0.16 g,
Leinmehl	0.188 g.

Pellet kommt zu dem Schlusse, dass das Ammoniak in den untersuchten Pflanzen ganz, bez. zum grösseren Theile, in Form von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium enthalten sei. Baumann.

Zur Kenntniss der Magenverdauung der Fische, von Richet und Mourrut (*Compt. rend. 90, 879*). Das Verdauungsvermögen der Magenschleimhaut ist bei verschiedenen Fischen sehr ungleich. Während 5 g des Magens einer Scylliumart in einigen Stunden mit Leichtigkeit 6 g Fibrin lösen, sind 40 g der angesäuerten Magenschleimhaut von *Lophia piscatorius* kaum im Stande 3 g Fibrin zu peptonisiren. Die Acidität des Magensaftes schwankt zwischen 0.6 und 1.5 pCt., auf Salzsäure berechnet. In neutraler Lösung ist das Magensaftferment unwirksam, ebenso hört die Wirksamkeit auf, wenn der Säuregehalt über 2.5 pCt. Salzsäure beträgt. Wie bei den höheren Wirbelthieren ist auch bei den Fischen der Magensaft zur Zeit der Verdauung am reichsten an Pepsin, während zu anderen Zeiten ein saures, aber wenig wirksames Sekret gebildet wird. Mit der Temperatur steigt die Wirksamkeit des Fermentes; indessen löst dasselbe auch bei niederer Temperatur noch erhebliche Mengen von Fibrin. Bei 40° ist Magensaft vom Hunde wirksamer, als der vom Fische; bei 32° war das Verhältniss umgekehrt. Baumann.

Analytische Chemie.

Ueber die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kaliumferrooxalats und einige durch dasselbe hervorgerufene Reaktionen von J. M. Eder (*Wien, Acad. Berichte LXXXI, II, 196*). Vgl. diese Berichte XIII, 500).

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd bei der Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker von J. M. Eder (*Wien, Acad. Berichte LXXXI, II, 204*). Vgl. diese Berichte XIII, 502).

Ueber die Abscheidung der Kieselsäure bei der Analyse von Kalksteinen, Eisenerzen und anderen Mineralien von H. Rocholl (*Chem. News* 41, 234). Während das Auflösen der Mineralien in Salzsäure oftmals als unlöslichen Rückstand ausser Kieselsäure (und Schwerspath) Thon ergibt, der dann, um eine Kieselsäurebestimmung zu bewirken noch mit alkalischen Flussmitteln geschmolzen werden muss, erhält man durch Auflösen sogleich reine Kieselsäure, wenn man die übrigen Bestandtheile des Minerals selbst als Flussmittel wirken lässt. Zu diesem Zwecke glüht man die feingepulverten Kalksteine oder Erze möglichst heftig, löst sie hierauf in Salzsäure und verfährt im übrigen unter Beachtung der bekannten Massregeln zur Bestimmung der Kieselsäure. Die Anwendbarkeit der Methode erstreckt sich bis auf ein Vorhandensein von 25 pCt. Kieselsäure, darüber hinaus ist die Methode nicht verwendbar. Mylus.

Ueber die Anwesenheit von Stickstoff in Eisen und Stahl von Alfred H. Allen (*Chem. News* 41, 231). Die Annahme von Stahlschmidt, dass der Stickstoff in den Eisensorten als Eisenitrid, Fe_4N_2 , enthalten ist, wird dadurch unterstützt, dass, wenn Wasserdampf über rothglühendes Eisen geleitet wird, dieses während der Oxydation den Stickstoff als Ammoniak abgibt. Zur quantitativen Bestimmung ist dieses Verhalten nicht verwendbar, da die Oxydation des Eisens durch Wasserdampf zu lange Zeit in Anspruch nimmt. Sehr leicht aber und mit wenig Material ist die Bestimmung auszuführen, wenn man den Stickstoff durch Auflösen des Eisens in Säure, in Ammoniaksalz verwandelt (Boussingault, Bouis) und die Bestimmung mit Nessler's Reagens beendet. Da sich herausgestellt hat, dass Anwesenheit von Luft während der Lösung des Eisens auf die Bestimmung ohne Einfluss ist, so löst man ohne besondere Vorsichtsmassregeln 1 g des Untersuchungsmaterials in 20 ccm. Salzsäure von 1.11 spec. Gew., destillirt nach Zusatz von Aetzkalk ab und bestimmt im Destillat das Ammoniak mittelst Nessler's Reagens colorimetrisch. Die höchste Aufmerksamkeit ist selbstverständlich darauf zu verwenden, dass die Reagentien frei sind von Ammoniak und Salpetersäure. Man überzeugt sich hiervon am besten, wenn man die Operation unter Anwendung von Zink statt Eisen ausführt, wobei Ammoniak im Destillat nicht nachweisbar sein darf. — Die Untersuchung von 17 Eisenmustern lieferte als Resultat, dass der Stickstoffgehalt schwankt von 0.004 pCt. (im Spiegeleisen) bis 0.0172 pCt. (in Stahl). — Aluminium, Zink, Nickel enthielten keinen, Natrium 0.0011, Magnesium 0.0020 Stickstoff. Mylus.

Ueber die Entdeckung von Stärkezucker, welcher raffinirtem Zucker mechanisch beigemischt ist von P. Casamajor (*Chem. News* 41, 221). In Amerika kommt die Verfälschung von raffinirtem

Robrzucker durch Stärkezucker vor. Um diese zu entdecken, rührt man die verdächtige Probe mit etwas weniger als dem gleichen Gewicht kalten Wassers an. Der Stärkezucker bleibt dann ungelöst. Auch vermag man die Verfälschung zu entdecken, wenn man zunächst ein Stück reinen Zuckers und hierauf den verdächtigen Zucker im Munde zergehen lässt. Ist Stärkezucker vorhanden, so nimmt man dessen bitterlichen Geschmack wahr. — Quantitativ lässt sich der Zusatz von Stärkezucker bestimmen, wenn man die Polarimeterprobe nimmt, darauf invertirt und abermals im Polarimeter untersucht. Die Differenz zwischen der theoretischen Linksdrehung und der gefundenen entspricht dem vorhandenen Stärkezucker.

Mylius.

Technische Werthbestimmung des Bitumens in Gesteinen. P. Kienlen (*Bull. soc. chim. XXXIII, 459—461*). Von den hinsichtlich ihres Gehaltes an Bitumen zu untersuchenden Gesteinen werden 10 g, feingepulvert, in einem am unteren Ende mit Glashahn und Asbest (Glaswolle)-Filter versehenen Glasrohr mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff und Benzol so lange extrahirt, bis die Flüssigkeit nach einstündiger Digestion farblos abläuft; (es genügen im Allgemeinen 3 mal 50 ccm), und das nach dem Verdunsten der Extrakte hinterbleibende Bitumen gewogen: bituminöser Kalkstein von Lobsann (Elsass) ergab 12—16 pCt., gewisse vulkanische Gesteine der Auvergne nahezu 24.pCt. Bitumen. Eisenkiesführende bituminöse Gesteine sind minderwerthig, weil sie einerseits die Metallkessel, in denen die Verarbeitung auf Asphalt erfolgt, angreifen und andererseits einen Asphalt liefern, der an der Luft brüchig wird. — Asphalte mit 5 pCt. Schwefel oder darüber werden deshalb von der Pariser Strassenverwaltung verworfen. Die Schwefelbestimmung in den Asphalten geschieht nach Schmelzen mit Soda, Salpeter und Kochsalz in der üblichen Weise.

Gabriel.

Eisen- und salpeterführende Mineralwässer von E. Willm (*Bull. soc. chim. XXXIII, 450—452*). Betrifft die Analysen der Mineralquellen von Reipertswiller (Rippervillé) in den Vogesen. Es wird hervorgehoben, dass eine derselben beträchtliche Mengen Mangans neben Eisen aufweist; dass in sämtlichen Salpeter enthalten ist, welcher bei einer $\frac{1}{3}$ des Trockenrückstandes ausmacht; dass der Gehalt an Kali grösser ist als an Natron. Die analytischen Resultate sind zu Tabellen angeordnet.

Gabriel.

Ueber die Wässer der Bourboule von A. Riche (*Bull. soc. chim. XXXIII, 452—456*). Vgl. E. Willm, *diese Berichte XIII, 939*). Genaue Analysen ergaben, dass der wichtigste Bestandtheil dieser Wässer, das Arsenik, sich in Folge der von den Quellenbesitzern ausgeführten Anlagen in der Quelle Perrière und Sédaiges nicht, wohl aber in Chousey und la Plage vermindert habe. Diese Ver-

minderung soll indess eine temporäre sein, bedingt durch Eindringen gewöhnlichen Wassers in Folge von Arbeiten an der Quelle. Es wurden nun, um etwaige Schwankungen in der Zusammensetzung der Wasser zu constatiren, in Zeitdistanzen von 1—5 Monaten Proben genommen, analysirt und die Resultate tabellarisch angeordnet, woraus erhellt, dass der Gesamtgehalt an mineralischen Bestandtheilen in Perrière von 1874 (5.180 g) bis 1879 stetig herabgegangen ist (4.970 g). Der Gesamtgehalt an mineralischen Stoffen (4.955 resp. 4.88), sowie an Lithiumchlorid (0.014 resp. 0.016) und an Arsenik (0.0068 resp. 0.0064) stimmen in Chousey und Perrière, — diese Quellen liegen nur zwei Meter von einander entfernt, — merklich überein. Die Zahlen für Arsen schwanken zwischen 0.0051—0.0087; ob das Zusammentreffen des Minimums mit dem Ende der Badesaison (September) zufällig ist oder auf Causalnexus beruht, bleibt abzuwarten.

Gabriel.

309. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

W. E. A. Hartmann in Swansea. Fabrikation von Schwefelsäure. (Engl. P. 2839 v. 11. Juli 1879.) Die Pfannensäure soll schliesslich nicht in Platin-, sondern in eisernen Gefässen concentrirt werden. Um dies zu ermöglichen, wird der Säure vor ihrem Eintritt in die eisernen Gefässe so viel einer starken Lösung von Eisensulfat zugesetzt, dass sie von ausgeschiedenem Eisensalz getrübt erscheint. Bei weiterem Eindampfen wird das zugesetzte Eisensalz wieder ausgeschieden, so dass schliesslich in der abgezogenen Säure nur Spuren von Eisen vorhanden sind. Ueber der Eisenpfanne befindet sich ein Dom aus Blei, von welchem aus die Säuredämpfe unter Anwendung eines Ventilators in ein anderes Gefäss geführt wurde. Die hier sich verdichtende, verdünnte Säure kommt nicht wieder in die Eisenpfanne. Die von der Bleipfanne kommende Säure fliesst durch eine Rinne in die Eisenpfanne. In die Rinne tropft auch die concentrirte Vitriollösung. Die Säure braucht hier noch nicht vollständig mit Eisensulfat gesättigt zu sein, da sie in der Eisenpfanne sich mit concentrirterer Säure mischt. Aus der Eisenpfanne fliesst die concentrirte Säure continuirlich in eine Reihe von Bleigefässe, in deren letztem eine bleierne Kühlschlange liegt. In diesen Gefässen setzt sich beim Abkühlen der Eisenvitriol nahezu vollständig ab.

Ferdinand Kopfer in Mannheim. Verfahren und Apparat zur Bereitung von Chlorkalk. (D. P. 9398 v. 7. November 1879.) Das Kalkhydrat wird mittelst einer Centrifuge in die Chlorkammer ausgestreut. Durch einen Trichter gelangt das Kalkhydrat continuirlich in die Centrifuge, deren Axe durch eine Stopfbüchse in dem mit