

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber die Reduktion der Vanadinsäure auf nassem Wege von C. Rammelsberg (*Monatsber. Berl. Akad.* 1880, 787). Verfasser wiederholte die Versuche Roscoes zur Reduktion der Vanadinsäure (*Ann. Chem. Suppl.* 6, 77), welche mit den von Czudnowicz (*Pogg. Ann.* 120, 17) veröffentlichten Thatsachen nicht übereinstimmen, und fand die Angaben Roscoes bestätigt; nur erreichte die Reduktion durch Zink nicht das Oxyd V_2O_2 , sondern blieb bei einem Gemenge von V_2O_2 mit V_2O_3 stehen, Schertel.

Darstellung von Sulfurylchlorid von Hans Schulze (*Journ. pr. Chem. N. F.* 23, 351). Die flüssige Mischung, welche entsteht, wenn schweflige Säure von Camphor absorbirt wird, liefert beim Behandeln mit Chlor Sulfurylchlorid. Da der Camphor bei dieser Reaction fast unverändert bleibt, so kann man durch abwechselndes Einleiten von schwefliger Säure und Chlor unter gleichzeitiger Abkühlung beliebig grosse Mengen von Sulfurylchlorid herstellen. Schotten.

Ueber einige complexe Verbindungen des Schwefels mit dem Stickstoff von Eug. Demarçay (*Compt. rend.* 92, 726). Verfasser hat früher (vergl. *diese Berichte* XIV, 253) durch Erhitzen von Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , mit Schwefelstickstoff eine Verbindung, S_4N_3 , erhalten. Dieselbe Verbindung scheidet sich ab, wenn man Schwefelchlorür zu einer kalten Lösung von Schwefelstickstoff in Chloroform setzt. Setzt man jedoch Schwefelchlorür zu festem Schwefelstickstoff, so wird die Flüssigkeit tief braun und es scheidet sich ein intensiv schwarzes leichtes Pulver aus, welches grünen Metallreflex zeigt und auf Papier einen intensiv carminrothen Strich macht. Seine Zusammensetzung ist $S_6N_4Cl_2 = 2S_2N_2 + S_2Cl_2$ und es wird bezeichnet als Dithiotetrathiazylchlorid. Es ist wenig beständig. Mit Schwefelsäure geht es in das nicht isolirbare Sulfat über, durch Salpetersäure wird es mit Heftigkeit oxydirt, durch Wasser erst mit gelbbrauner Farbe gelöst, dann zersetzt und durch Hitze zerlegt in S_2Cl_2 und S_4N_3Cl : $3S_6N_4Cl_2 = 4S_4N_3Cl + S_2Cl_2$. Setzt man Thiazylchlorid, $SNCl$, zu Schwefelchlorür, so erhält man beim Schüteln bräunlich gelbe Krystalle, $S_3N_2Cl_2$, „Thiodithiazylchlorid“, das schon von Fordos und Gélis dargestellt worden ist. Mit Schwefelsäure giebt es unter Salzsäureentwicklung eine lebhaft rothe

Lösung, mit Wasser einen schwarzen wenig löslichen Niederschlag. Bei 100° zersetzt es sich unter Entwicklung von Chlor und Thiazylchlorid in eine rothe Verbindung, anscheinend S_3N_3Cl und in Thio-trithiazylchlorid, S_4N_3Cl .

Pinner.

Ueber Pentathionsäure von Vivian Lewes (*Chem. Soc.* 1881, 68—76). Der Verfasser hatte sich die Darstellung reiner pentathionsaurer Salze zur Aufgabe gestellt. 1) Bariumpentathionat: Die Wackenroder'sche Lösung, erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, letzterer in geringem Ueberschusse, in Wasser, wurde nur zur Hälfte mit Barytwasser gesättigt, durch 24 stündiges Stehen geklärt, filtrirt und über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt. Nach 18 Tagen erfolgte eine Krystallisation von tetrathionsaurem Baryt in feinen nadelförmigen Krystallen. Die Mutterlauge setzte nach wenigen Tagen dünne quadratische Platten — gemischt mit wenigen länglichen rechteckigen Krystallen — ab, welche nach der Analyse ein Gemenge oder ein Doppelsalz von Tetra- und Pentathionat waren; eine dritte Krystallisation ergab endlich kleine längliche, rechtwinklige Krystalle, deren Analyse sehr nahe mit der Formel $BaS_5O_6 \cdot 3H_2O$ übereinkam. Bariumpentathionat zersetzt sich in trockenem Zustande wenig unter 100° C. in Bariumsulfat, schweflige Säure, Schwefel und Wasser. In Wasser löst es sich leicht und kann in nicht zu concentrirten Lösungen ohne Zersetzung gekocht werden. — 2) Kaliumpentathionat: Die Wackenroder'sche Lösung wird durch sehr verdünnte Kalilauge in kleinen Portionen allmählig bis zur Hälfte neutralisirt und nach dem Klären über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt. Nach einigen Wochen erfolgt zuerst eine Krystallisation von tetrathionsaurem Kali; die zweite Krystallisation ergibt ausser dem genannten Salze halbdurchsichtige, wahrscheinlich rhombische Krystalle von der Formel $K_2S_5O_6 \cdot 2H_2O$; die dritte Krystallisation lieferte kleine, glänzende, anscheinend monokline Krystalle von der Zusammensetzung $K_2S_5O_6 \cdot H_2O$. Die Mutterlauge hiervon zersetzte sich rasch unter Ausscheidung von Schwefel. Auch das wasserfreie Salz, $K_2S_5O_6$, wurde auf demselben Wege erhalten in sehr kleinen kurzen Prismen, bisweilen gemengt mit dem Salze mit 1 Mol. H_2O . Die festen Kalisalze erleiden noch unter 100° C. die gleiche Zersetzung wie das Barytsalz und können ebensowenig wie dieses aus wässriger Lösung umkrystallisirt werden, weil sie bei einer gewissen Concentration unter Ausscheidung von Schwefel in Tetrathionat übergehen. Die Lösungen der beschriebenen Salze schieden mit concentrirten Alkalien augenblicklich Schwefel ab und zeigten auch das übrige Verhalten der Pentathionsäure.

Schertel.

Ueber die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure von J. T. Dunn (*Chem. News* 43, 121). Der Verfasser hat die Lös-

lichkeit von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. bei 15° bestimmt, indem er das Gas durch die Säure leitete, so lange noch etwas absorbiert wurde, die Gewichtszunahme wog und daraus das gelöste Volum berechnete. Er fand den Absorptionscoefficienten zu 28.14 bei 760 mm Druck. Dies differirt beträchtlich von einer Angabe Lunge's der allerdings ohne Beschreibung der Methode der Löslichkeits-Bestimmung und der Temperatur für eine Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.841 die Zahl 5,8 fand. — Diese Zahl stimmt etwa mit derjenigen, welche der Verfasser erhielt, wenn er das Schwefeldioxyd in einer Röhre über Schwefelsäure stehen liess, bis keine Absorption mehr bemerkbar war. Es zeigt sich daraus, dass selbst lange Berührung des Gases mit der Absorptionsflüssigkeit zu auch nur unnähernder Sättigung nicht ausreicht. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 84° verminderte sich der Absorptionscoefficient der Säure (1.840 spec. Gew.) auf 4,5. Will.

Einwirkung der Salzsäure auf Bleichlorid von A. Ditte (*Compt. rend.* 92, 718). Als Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchung über die Einwirkung der Salzsäure auf die Metallchloride beschreibt Verfasser jetzt das Verhalten von Bleichlorid gegen die Säure. Die Löslichkeit des Chlorbleies in Wasser vermindert sich anfangs auf Zusatz von Salzsäure, um bei immer weiterem Zusatz wieder zuzunehmen. In 1 kg Salzsäure lösen sich bei einem Säuregehalt

	bei 0°	bei 20°	bei 40°	bei 55°	bei 86°	
von 0 pCt.	8.0 g	11.8 g	17 g	21 g	31 g	PbCl ₂
5.6 -	2.8	3.0	4.6	6.5	12.4	
10.0 -	1.2	1.4	3.2	5.5	12.0	
18.0 -	2.4	4.8	7.2	9.8	19.8	
21.9 -	4.7	6.2	10.4	12.9	23.8	
31.5 -	11.9	14.1	19.0	24.0	38.0	
46.0 -	29.9	bei 17° 30.0				

Ein gleiches Verhalten zeigen Brom- und Jodblei. Die zuerst sich vermindende Löslichkeit des letzteren steigt bei weiterem Jodwasserstoffsäurezusatz, und aus sehr concentrirter Säure hat bereits Berthelot das Salz $PbJ_2 \cdot HJ + 5H_2O$ erhalten. Das Bromblei, von welchem bei 10° in 1 L Wasser sich etwa 6 g lösen, scheidet sich auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zum Theil aus, löst sich aber bei weiterem Säurezusatz wieder auf. Nun wächst die Löslichkeit sehr stark, so dass bei einer Säure $72HBr : 100H_2O$ in 1 kg sich bei 10° ca. 550 g $PbBr_2$ lösen, noch mehr bei höherer Temperatur, und beim Abkühlen scheiden sich weisse, seidenglänzende Nadeln, $PbBr_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, aus. Sättigt man eine mit überschüssigem Bromblei versetzte Lösung völlig mit Bromwasserstoffgas, so erhält man beim Abkühlen die Verbindung $5PbBr_2 \cdot 2HBr \cdot 10H_2O$ in

weissen Nadeln. Verfasser nimmt daher an, dass auch beim Chlorblei die eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnisse in Salzsäure auf der Entstehung eines sauren aber durch Abkühlen nicht abscheidbaren Salzes beruhen.

Pinner.

Ueber neue Verbindungen der Brom- und Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak von L. Troost (*Compt. rend.* 92, 715—718). Bereits früher (*diese Berichte* XII, 1208) hatte Verfasser verschiedene Verbindungen zwischen Salzsäure und Ammoniak durch Zusammenleiten der Gase dargestellt. Jetzt sind auf dieselbe Weise gewonnene Verbindungen des Ammoniaks mit Brom- und Jodwasserstoffsäure beschrieben.

1) Diammoniakbromhydrat, $2\text{NH}_3 + \text{HBr}$. Seine Dissociationstension ist

bei -27°	90 mm	bei -3°	290 mm	bei $+20^\circ$	1025 mm
- -19°	145 -	- 0°	350 -	- $+26^\circ$	1320 -
- -10°	210 -	- $+14.8^\circ$	775 -	- $+31^\circ$	1660 -

2) Tetraammoniakbromhydrat, $4\text{NH}_3 + \text{HBr}$. Es schmilzt bei $+6^\circ$, erstarrt bei raschem Abkühlen erst bei -20° und bildet rhomboidale Tafeln. Seine Dissociationstension ist

bei -27°	160 mm	bei 0°	570 mm	bei $+25^\circ$	1600 mm
- -14.5°	240 -	- $+9.8^\circ$	910 -	- $+30.1^\circ$	1945 -
- -5°	405 -	- $+19.5^\circ$	1365 -	-	-

3) Heptammoniakbromhydrat, $7\text{NH}_3 + \text{HBr}$, schmilzt bei -20° , erstarrt oft erst bei -45° . Seine Dissociationstension ist

bei -32°	540 mm	bei -18.8°	900 mm	bei -8°	1420 mm
- -25.5°	690 -	- -15°	1045 -	- -5°	1590 -
- -21.8°	835 -	- -10°	1280 -	- -2.8°	1745 -

4) Diammoniakjodhydrat, $2\text{NH}_3 + \text{HJ}$. Seine Dissociationstension ist

bei -27°	10 mm	bei 0°	57 mm	bei $+35^\circ$	455 mm
- -14°	20 -	- $+9^\circ$	100 -	- $+50^\circ$	940 -
- -10°	27 -	- $+27^\circ$	280 -	- $+56^\circ$	1140 -

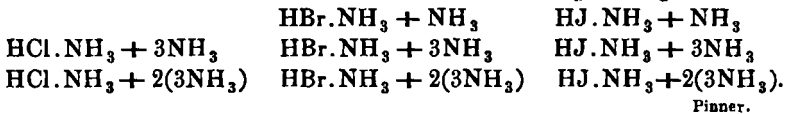
5) Tetrammoniakjodhydrat, $4\text{NH}_3 + \text{HJ}$, schmilzt bei -12° . Seine Dissociationstension ist

bei -27°	130 mm	bei -9.8°	235 mm	bei $+14.6^\circ$	700 mm
- -19°	150 -	- 0°	380 -	- $+25^\circ$	995 -
- -14°	180 -	- $+9.9^\circ$	580 -	- $+30^\circ$	1160 -

6) Heptammoniakjodhydrat, $7\text{NH}_3 + \text{HJ}$, schmilzt bei -28° . Seine Dissociationstension ist

bei -29°	435 mm	bei -6°	1000 mm
- -25°	510 -	- 0°	1250 -
- -17°	655 -	- $+9.4^\circ$	1620 -

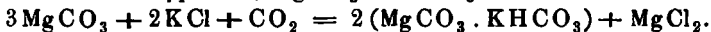
Im Ganzen hat Verfasser als neue Verbindungen dargestellt:



Ueber die Einwirkung frisch erhitzter Schwefelsäure auf Oele von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 92, 721). Verfasser hält seine im Jahre 1852 gemachte Beobachtung, dass frisch auf 320° erhitzte und wieder erkaltete Schwefelsäure mit fetten Oelen sich weit stärker erhitzt als alte Schwefelsäure gleicher Concentration, aufrecht und führt eine Reihe neuer Thatsachen zur Bestätigung an. Er hat Leinöl von verschiedenem Herkommen untersucht und bei Anwendung von 25 ccm Oel und 5 ccm alter Säure von 83.5 pCt. eine Erwärmung von 38—66°, bei Anwendung von frisch erhitzter Säure aber eine Erwärmung von 112—148° beobachtet.

Pinner.

Ueber eine Potaschefabrikationsmethode von E. Engel (*Compt. rend.* 92, 725). Kaliumchlorid kann direct in Carbonat nach folgendem Verfahren umgewandelt werden. Man setzt einer wässerigen Lösung von Kaliumchlorid Magnesia oder Magnesiumcarbonat zu und behandelt das Gemenge mit Kohlensäure. Es bildet sich zunächst Magnesiumbicarbonat, welches sich auflöst und nun mit dem Chlorkalium sich umsetzt zu Chlormagnesium und einem krystallinisch sich abscheidenden Doppelsalz, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{KHCO}_3$:



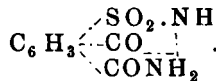
Dieses Doppelsalz, das schon von Berzelius und St. Claire Deville aus Magnesia und Kaliumbicarbonat dargestellt worden ist, wird durch Erhitzen mit Wasser in Kaliumcarbonat und sich abscheidendes Magnesiumcarbonat zerlegt. Bei diesem Process entgeht ein Theil des Chlorkaliums der Umsetzung. Man dampft daher die vom Doppelsalz resultirende Mutterlange ein und lässt entweder Carnallit oder Chlorkalium auskrystallisiren. Das Verfahren ist patentirt und wird augenblicklich im Grossen in einer Versuchsfabrik zu Montpellier ausgeführt.

Pinner.

Organische Chemie.

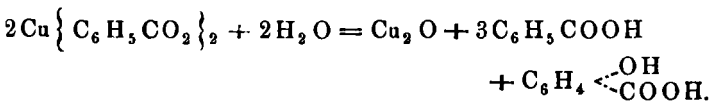
Ueber Sulfoterephtalsäure von J. Remsen und W. Burney (*Amer. chem. journ.* II, 405). Schon früher (*diese Berichte* XII, 1433) hat Remsen gezeigt, dass die Sulfaminparatoluylsäure bei der Oxydation mit Permanganat ohne Zusatz von Alkali in Sulfoterephtalsäure und nicht in Sulfaminterephtalsäure übergeht. Verfasser haben

diesen Versuch wiederholt und es ist ihnen jetzt auch gelungen, das neutrale oder tertiäre Baryumsalz dieser Säure darzustellen. Zu dem Zweck wird eine Lösung des secundären Salzes in der Kälte und unter Abschluss der Luft mit Barytwasser behandelt. Das tertiäre Salz ist in Wasser schwer löslich, es krystallisirt mit 8 Molekülen Wasser. Durch Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure wird es in das mit 5 Molekülen Wasser krystallisirende primäre Salz verwandelt. Die aus der Sulfaminparatoluylsäure gewonnene Sulfoterephthalsäure wurde ausserdem mit der durch Oxydation von Cymolsulfosäure erhaltenen identificirt. Cymolsulfosäure wurde zunächst durch Bichromat und Schwefelsäure in die Sulfotoluolsäure von Flesch (*diese Berichte* VI, 481) übergeführt, diese dann durch Permanganat in die Sulfoterephthalsäure. Wird die letztere mit Phosphorpentachlorid und das daraus resultirende Chlorid mit Ammoniak behandelt, so bildet sich ein Amid von der Formel



Die Sulfogruppe steht zu der einen Carboxylgruppe in der sogenannten Orthostellung. Schotten.

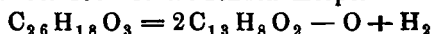
Eine Synthese der Salicylsäure von E. Smith (*Amer. chem. journ.* II, 338). Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Theil benzoësaurem Kupfer mit 3 Theilen Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° wurden nachweisbare Mengen von Salicylsäure erhalten, die nach folgender Gleichung entstanden sein mag:



Die Benzoësäure wurde aus dem, mittels Schwefelwasserstoff von Kupfer befreiten Filtrat durch einen Strom von Wasserdampf ausgetrieben. Nach dem Eindampfen der zurückbleibenden Lösung krystallisirte die Salicylsäure aus. Schotten.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches salicylsaures Natron und Kali, vorläufige Mittheilung von R. Richter (*Journ. prakt. Chem.* N. F. 23, 349). Durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf basisch salicylsaures Natron oder Kali wird das Keton $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CO}$ (Schmelzpunkt 170°) erzeugt, welches Merz und Weith (*diese Berichte* XIV, 191) durch Oxydation ihres Methylendiphenyloxyds erhalten haben. Dasselbe entsteht auch durch Destillation von phosphorsaurem Phenyl mit neutralem oder basischem salicylsaurem Alkali und ferner durch trockne Destillation von chlorsalicylsaurem Natron. Schmelzendes Kali zerlegt es in Phenol und Salicylsäure. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure

wird es in das oben erwähnte Methylendiphenyloxyd, durch Natriumamalgam in den bei 199° schmelzenden Körper



übergeführt. Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen Substitutionsprodukte des Ketons. — Isomer mit diesem Keton ist das durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natron oder auf Salicylsäureäther entstehende. Sein Schmelzpunkt liegt bei 91°; es löst sich in Alkalien. Gegen Kali und Jodwasserstoffsäure ist es viel beständiger als das isomere. Aetzkalk zerlegt es in Diphenyloxyd und Diphenylketon; Natriumamalgam scheint dasselbe nicht zu verändern. Brom und concentrirte Schwefelsäure erzeugen Substitutionsprodukte; rauchende Salpetersäure wirkt nitrirend unter Abspaltung von Kohlensäure.

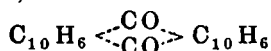
Schotten.

Ueber Parajodbenzylverbindungen von C. F. Mabery (*Amer. chem. journ.* II, 250). Durch successives Behandeln von Parajodbenzylbromid mit Natriumacetat und kaustischem Ammon erbält man den Parajodbenzylalkohol. Er krystallisirt aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff in weissen Blättchen, aus heissem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 71.75°; er besitzt den aromatischen Geruch des Bromids, ist aber ohne Wirkung auf die Schleimhäute. — Das Acetat konnte nicht im reinen Zustand erhalten werden. Kocht man das Bromid mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium, so bildet sich das, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 50.5° schmelzende Parajodbenzylcyanid, welches durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in die Parajod- α -toluylsäure (Schmelzpunkt 135°) übergeführt wird. Wendet man statt des Cyankaliums das Rhodankalium an, so resultirt das Parajodbenzylsulfocyanat, Schmelzpunkt 40°. — Erwärmt man eine Lösung von Parajodbenzylbromid mit alkoholischem Ammoniak, so scheidet sich bald das bromwasserstoffsäure, tertiäre Amin aus. Ein Gemisch des tertiären und secundären Salzes fällt auf Zusatz von Wasser; aus dem getrockneten Gemisch wird das secundäre Amin mit heissem Alkohol extrahirt. Die wässrigen Mutterlaugen enthalten ein Gemisch des bromwasserstoffsäuren secundären und primären Amins, aus welchem das letztere nach dem Eindampfen zur Trockne durch Wasser extrahirt wird. Das tertiäre und secundäre Amin sind krystallisirte Körper mit den Schmelzpunkten 114.5 beziehungsweise 76°. Das primäre Amin ist ein Oel. Dessen Carbonat schmilzt bei 113°. Alle drei Amine vereinigen sich mit Platinchlorid zu schwer löslichen Doppelsalzen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol von M. Hönig (*Monatsh. für Chem.* 1, 251—257). Verfasser hat diese von Grabowski (*diese Berichte* IV, 661, 725) bereits studirte Reaktion noch einmal aufgenommen, um dadurch

möglicher Weise zu der Rosolsäure ähnlichen Produkten zu gelangen. Es wurde α -Naphtol verwendet, da das β -Naphtol undankbare Resultate lieferte. 1 Theil (50 g) Naphtol wurde mit $\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, $\frac{1}{2}$ Theil getrocknete Oxalsäure hinzugefügt und 3—4 Stunden im Paraffinbade auf 125 bis 130° erbitzt. Sobald die regelmässige Kohlenoxydentwicklung aufhörte und dieses Gas nur noch stossweise sich entband, wurde das Erhitzen unterbrochen und die erkaltete, dunkelviolette, harzige Masse, die von einem kupferrothen Körper durchsetzt sich zeigte, mit Wasser ausgekocht und ein beim Umschwenken suspendirt bleibender, hellrother, krystallinischer Körper durch Abschleimmen von der dunkel braunrothen Harzmasse möglichst getrennt. Die Harzmasse selbst wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei der krystallinische Körper als Rückstand blieb. Dieser wurde schliesslich aus Chloroform umkrystallisirt und bildete alsdann blasse, rosa gefärbte, seidenglänzende Blättchen, die so gut wie unlöslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, schwer löslich in kochendem Eisessig und in Chloroform sind und die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}O_2$, Dicarboxyldinaphtylen, Naphtanthrachinon, nach Verfasser wahrscheinlich



besitzen. Die purpurviolette Färbung der Verbindung in Chloroform wird auf Zusatz eines fixen Alkalis tief sattgrün. An der Luft geht diese Farbe schnell in Gelbgrün, schliesslich in Braunroth über. Phosphorpentachlorid, Essigsäureanhydrid und Chloracetyl sind ohne Einwirkung auf die Verbindung, Kaliumhydrat erzeugt bei 200° damit eine nach dem Ansäuern durch Aether auszuschüttelnde in gelbgrünen Tafeln krystallisirende Verbindung $C_{22}H_{14}O_3$, die schon bei 100° erweicht und Wasser abspaltet. Leitet man Chlor in die Chloroformlösung des Naphtanthrachinons, so lange farblose Krystalle sich ausscheiden, so erhält man ein Dichlorsubstitutionsprodukt $C_{22}H_{12}Cl_2O_2$; Brom erzeugt das entsprechende bromirte Produkt $C_{22}H_{10}Br_2O_2$; Salpetersäure erzeugt erst beim Kochen ein Gemenge von Nitroderivaten.

Pinner.

Ueber gebromte Propionsäuren und Acrylsäuren von Jul. Mauthner und Wilh. Suida (*Monatsh. f. Chem.* 2, 98—121). Verfasser haben Tetrabrompropionsäure auf folgendem Wege dargestellt. Allylalkohol wurde im doppelten Vol. Eisessig gelöst, so lange mit Brom versetzt, als dieses aufgenommen wurde, die Flüssigkeit in Wasser gegossen, mit etwas schwefliger Säure entfärbt und der abgeschiedene Dibrompropylalkohol nach der Vorschrift von Tollens mittelst Salpetersäure zu Dibrompropionsäure oxydirt. Aus dieser wurde Monobromacrylsäure dargestellt, welche ihrerseits mit der berechneten Menge Brom in Tribrompropionsäure übergeführt wurde.

Die Tribrompropionsäure, $C_3H_3Br_3O_2$, bildet lange, farblose, monosymmetrische Prismen ($a : b : c = 1.836 : 1 : 0.3151$, $\beta = 66^\circ 0'$, beobachtete Formen: 100, 010, $\bar{1}01$, 110), schmilzt bei 95° und ist erheblich löslich in Wasser, unter welchem sie schmilzt, sehr leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. In warmer Schwefelsäure löst sie sich ohne Veränderung auf. Das Baryumsalz, $(C_3H_2Br_3O_2)_2Ba + 5H_2O$, durch Sättigen der warmen alkoholischen Säurelösung mit Baryumcarbonat dargestellt, bildet sehr leicht verwitternde Nadelbüschel, die beim Kochen mit Wasser, besser noch beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in Kohlensäure, Brombaryum und unsymmetrisches Dibromäthylen, $CH_2 \cdot CBr_2$, zerfallen. Ob diese Tribrompropionsäure mit der gleich zusammengesetzten Säure von Linnemann und Penl (*diese Berichte* VIII, 1097), deren Schmelzpunkt zu 93° angegeben ist, und mit der von Michael und Norton aus Bromacrylsäure, die bei 92° schmelzen soll, identisch ist oder nicht, lassen Verfasser dahingestellt. Durch kurzes Aufkochen mit weingeistiger Kalilauge wurde die dreifach gebromte Propionsäure in Dibromacrylsäure übergeführt, welche durch Auflösen der ausgeschiedenen und abgeseugten Krystallmasse in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether isolirt und durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, in farblosen, warzigen Drosen krystallisirt, bei 85° schmilzt und mit der von Jackson und Hill (*diese Berichte* XI, 1671) aus Mucobromsäure gewonnenen Säure identisch ist. Das Bleisalz, $(C_3HBr_2O_2)_2Pb$, bildet farblose Blättchen, das Silbersalz, $C_3HBr_2O_2Ag$, lange, seidenglänzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° liefert die Dibromacrylsäure, wenn auch in sehr geringer Menge, dasselbe Dibromäthylen wie die Tribrompropionsäure. — Mit der berechneten Menge Brom mehrere Stunden auf 100° erhitzt, geht die Dibromacrylsäure in Tetrabrompropionsäure, $C_3H_2Br_4O_2$, über, welche aus Petroleumäther in farblosen Täfelchen krystallisirt, bei $125\text{—}126^\circ$ schmilzt und durch Wasser und Basen sehr leicht in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Tribromäthylen (bei $163\text{—}164^\circ$ siedend) zerlegt wird. Mit weingeistiger Kalilauge auf 60° erwärmt, geht sie zum Theil in Tribromacrylsäure, $C_3HBr_3O_2$, über. Die durch Aether vom Tribromäthylen befreite Salzlösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure bildet, aus Petroleumäther umkrystallisirt, asymmetrische Krystalle und schmilzt bei 177° . Das Baryumsalz, $(C_3Br_3O_2)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln, ebenso das Calciumsalz, $(C_3Br_3O_2)_2Ca + 3H_2O$. Die wässrige Lösung des Baryumsalzes spaltet sich beim Erhitzen auf 120° in Kohlensäure und Tribromäthylen. Versuche, die Tribromacrylsäure durch Bromanlagerung in Perbrompropionsäure überzuführen, hatten negativen Erfolg. — Die als Ausgangsmaterial benutzte Di-

brompropionsäure liefert beim längeren Kochen mit überschüssiger weingeistiger Kalilauge Acetylen. — Verfasser geben schliesslich für die erwähnten gebromten Säuren Constitutionsformeln: Dibrompropionsäure $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Bromacrylsäure $\text{CHBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Tribrompropionsäure $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Dibromacrylsäure $\text{CBr}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Tetrabrompropionsäure $\text{CBr}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Tribromacrylsäure $\text{CBr}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Pinner.

Ueber eine neue Isomere der Gluconsäure von M. Hönig (*Monatsh. f. Chem.* 1, 48—55). Verfasser hat durch Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 auf Gluconsäure eine mit dieser isomere Säure, die Paragluconsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, dargestellt, welche sich von der Gluconsäure durch die Krystallisirbarkeit ihrer Alkalisalze unterscheidet. Möglichst trockene Gluconsäure wird mit 2 bis 3 Theilen Salpetersäure von erwähnter Concentration bis zur völligen Lösung in Berührung gelassen, dann mit Ammoniak neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Das beim Erkalten in wasserhellen monosymmetrischen Krystallen anschliessende Ammoniumsalz, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7 \cdot \text{NH}_4$, wird durch Behandeln mit 60procentigem Alkohol, worin es nur wenig löslich ist, oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren von etwa beigemengtem Ammoniumnitrat befreit. Es verändert sich nicht beim Erhitzen auf 120° , bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich allmählich. Wird die Temperatur unter 130° erhalten, bis sich das Salz völlig gebräunt hat, so erhält man ein äusserst leicht lösliches Ammoniumsalz von gleicher Zusammensetzung. Dasselbe leicht lösliche Salz entsteht auch beim Ueberführen des Ammoniumsalzes in das Bleisalz und Neutralisiren der aus dem letzteren in Freiheit gesetzten Paragluconsäure mit Ammoniak. Verfasser lässt es dahingestellt, ob hier eine zweite Isomere der Gluconsäure vorliegt. Die freie Paragluconsäure ist ein fast farbloser, sauer schmeckender Syrup. Das Kaliumsalz, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{K}$ (bei 100°), bildet wawellitähnliche, sehr leicht lösliche Krystallbüschel. Die Salze mit den alkalischen Erden konnten nicht krystallisirt dargestellt werden. Das Bleisalz, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Pb}_2$, entsteht auf Zusatz von Bleiessig zu der Lösung eines paragluconsauren Salzes als weisser, voluminöser Niederschlag.

Pinner.

Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde von C. Etti (*Monatsh. f. Chem.* 1, 262—278). Verfasser hat nach folgender Methode die Eichenrindengerbsäure isolirt. Die gröblich zerkleinerte Eichenrinde wurde bei $40\text{--}50^\circ$ getrocknet, gepulvert und durch ein nicht zu feines Sieb geschlagen. Dadurch wurde das gerbstoffhaltige Parenchym von den auf dem Sieb zurückbleibenden, fast farblosen Bastfasern getrennt. Das Parenchym wurde mit sehr verdünntem Weingeist in gelinder Wärme ausgezogen, der colorirte Auszug mit so viel Aether versetzt, dass ein kleiner Theil des Aethers ungelöst blieb und dann mit Essig-

äther häufig ausgeschüttelt. Die Essigätherlösung wird bei möglichst niedriger Temperatur vom Essigäther befreit. Aus dem Rückstand scheidet sich Ellagsäure aus. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und die so erhaltene Gerbsäure zunächst durch häufiges Ausziehen mit weingeistfreiem Aether von einer kleinen Menge Gallussäure und etwas Harz befreit und durch Ausziehen mit einem weingeistfreien Gemisch von 3 Theilen Essigäther und 1 Theil Aether von unlöslichem Phlobaphen getrennt. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt die reine Gerbsäure als ein röthlich weisses Pulver, welches leicht löslich in verdünntem Weingeist, etwas schwerer in Essigäther, schwer löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Aether ist, mit Bleiacetat einen weisslich gelben Niederschlag giebt (bei Gegenwart von Phlobaphen ist der Niederschlag röthlichgelb), mit Eisenchlorid zunächst eine dunkelblaue Färbung, dann eine eben solche Fällung erzeugt und endlich Leimlösung fällt. Ihre Lösung kann nur bei Abwesenheit jeder Spur von Alkali oder Mineralsäure ohne Zersetzung eingedampft werden. Ihre Zusammensetzung ist $C_{17}H_{16}O_9$. Sie erträgt, ohne Veränderung zu erleiden, eine Temperatur von 130° , bei $130-140^{\circ}$ spaltet sie $\frac{1}{2} H_2O$ ab und geht in $C_{34}H_{40}O_{17}$ über, ein braunrothes, wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien, nicht in reinem Aether und Essigäther lösliches Pulver. Dieses Anhydrid kommt auch in der Eichenrinde vor und kann nach Entfernung der Gerbsäure durch Eindampfen des Rückstandes und Fällen mit Salzsäure, Lösen des Niederschlags in Weingeist, Wiederfällen etc., bis es aschenfrei ist, gewonnen werden. Seine Calcium- und Baryumverbindung, $C_{34}H_{28}O_{17}Ba$, sind in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die Gerbsäure in das von Oser als Eichenroth bezeichnete Anhydrid, $C_{34}H_{26}O_{15} = 2 C_{17}H_{16}O_9 - 3 H_2O$, über. Dasselbe ist leicht in Weingeist und Alkalien, nicht in Wasser löslich. Durch Kochen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten wird die Gerbsäure ebenfalls in das Anhydrid übergeführt. Desgleichen färbt sich die gefällte Bleiverbindung der Gerbsäure in kurzer Zeit roth, indem die Säure sich anhydrisirt. — Die Gerbsäure ist kein Glycosid. Weder in Berührung mit Emulsin noch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sie eine Spur Zucker ab, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf $130-140^{\circ}$ geht sie zum grössten Theil in Eichenroth über, nur eine sehr geringe Menge wird unter Bildung von Gallussäure zerlegt. Erhitzt man die Gerbsäure mit concentrirter Salzsäure auf $150-180^{\circ}$, so entsteht ebenfalls in kleiner Menge Gallussäure und etwas Chlormethyl neben Eichenroth. Bei der trockenen Destillation liefert sie nur in geringer Menge ein Oel, aus welchem durch Destillation Dimethylbrenzcatechin (Veratrol), Brenzcatechin und ein noch höher siedendes Produkt getrennt wurden. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat giebt die Gerb-

säure Protocatechusäure, kleine Mengen von Brenzcatechin und Spuren von Phloroglucin. — Aus den angeführten Resultaten zieht Verfasser den Schluss, dass die Eichenrindengerbsäure ein Trimethyläther der Digallussäure ist.

Pinner.

Ueber Strychninhydrat von E. Jahns (*Arch. Pharm.* XV, 185). Schützenberger hatte (*Compt. rend.* 47, 79 und 235) durch Krystallisation von Strychnin aus Wasser diese Base in feinen Nadeln und ausserdem in Octaëdern erhalten, unter Umständen, welche auf eine geringere Löslichkeit der Nadeln schliessen liessen. Durch weitere Beobachtungen glaubte er sich berechtigt, in dem Handelsstrychnin ein Gemenge von drei Basen annehmen zu müssen. Diese Annahme ist nun zwar längst widerlegt, für das Auftreten des Strychnins in zwei verschiedenen Formen aber keine Erklärung gegeben. Der Verfasser hat nun über die verschiedene Krystallform des Strychnins folgende Beobachtungen gemacht, aus welchen er glaubt schliessen zu dürfen, dass die feinen Nadeln ein unbeständiges Hydrat des Strychnins sind. Wenn eine kalte wässrige Lösung eines Strychninsalzes (1 : 200) mit Ammoniak versetzt wird, so scheiden sich alsbald lange, zarte, vierseitige Prismen aus, deren Euden durch je eine Fläche rechtwinklig abgeschnitten sind. Diese lagern sich, wenn sie gepresst werden oder nach dem Absaugen durch Filtrirpapier dicht aufeinander liegen, sehr schnell in octaëdrische Krystalle um. Diese unbeständigen Krystalle entstehen nicht, wenn eine ebenso verdünnte Lösung heiss durch Ammoniak gefällt wird; vielmehr entstehen dann unveränderliche, vierseitige, derbe Prismen, deren Euden durch je zwei (auch zuweilen vier) Flächen zugespitzt sind. In dieselben Krystalle verwandeln sich die erwähnten zarten Nadeln, wenn sie mit der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden sind, zum Kochen erhitzt werden. Die von Schützenberger beobachteten, als Beimengungen des Strychnins betrachteten Krystallformen lassen sich demnach willkürlich aus demselben Strychninsalz erzeugen.

Mylius

Ueber Korktheer von L. Bordet (*Compt. rend.* 92, 728). Aus Korkabfällen wird seit einiger Zeit Leuchtgas dargestellt, und Verfasser hat den Theer und das Theerwasser aus einer solchen Fabrik untersucht. Das Theerwasser reagirt schwach sauer, enthält Essigsäure und Holzgeist, aber auch reichliche Mengen Ammoniak, so dass die Flüssigkeit fast neutral erscheint, ferner Homologe der Essigsäure, etwas Blausäure und Methylamin. Der Theer enthält 27 pCt. leichte Oele (bis 210°), unter denen viel Naphtalin sich befindet, aber auch reichlich Benzol (4 pCt.) und Toluol (3 pCt.), er enthält ferner 27 pCt. schwere Oele, welche Phenole nur in geringer Menge enthalten, dann 11 pCt. eines grün fluorescirenden Oels, in welchem reichlich Anthracen enthalten ist.

Pinner.

Ueber eine einfache und Zeit sparende Methode zur Darstellung von Pyrogallol zur Trockenplattenentwicklung von T. E. Thorpe (*Chem. News* 43, 109). Die gewöhnliche Methode der Darstellung von Pyrogallol aus Gallussäure durch Erhitzen auf 185—200° giebt eine Ausbeute von höchstens 30 pCt. Bessere Resultate liefert folgendes Verfahren: 10 g trockne Gallussäure werden mit 30 ccm Glycerin in einer weiten Reagenzröhre im Sandbad auf 190—200° erwärmt, so lange sich noch Kohlensäureblasen in der Flüssigkeit entwickeln. Die Gallussäure löst sich leicht und wird in kurzer Zeit in die theoretische Menge von Pyrogallol übergeführt. Die resultirende, braune, zähe Lösung wird mit 1000 ccm Wasser verdünnt. Die Resultate, welche mit dieser Flüssigkeit bei der Entwicklung einer Anzahl meist Swan'scher Platten erzielt wurden, waren nicht verschieden von denen, welche man mit gleich starken, reinen Pyrogallollösungen erhielt. Man muss nur darauf achten, dass die Temperatur 200° nicht übersteigt, damit die Lösung nicht zu dunkel wird. Uebrigens kann auch eine ziemlich stark gefärbte Lösung verwandt werden, wenn die Entwicklungszeit nicht unnöthig verlängert wird.

Will.

Ueber die relative Beständigkeit gewisser organischer Salze von M. Beamer und F. W. Clarke (*Amer. chem. soc.* II, 329). Die Untersuchung des Verhaltens der Baryumsalze der Methylsulfosäure und ihrer Homologen beim Erwärmen bis zu 110° hat dem Verfasser ergeben, dass mit steigendem Molekulargewicht die Zersetzung später eintritt und langsamer zunimmt, aber weiter fortschreitet. Ein dieser, übrigens nicht ganz ungezwungen, abgeleiteten Regel widersprechendes Verhalten zeigt das Salz der Isobutylsulfosäure, indem die verhältnissmässig früh erfolgte Zersetzung bei höherem Erhitzen kaum zunimmt.

Schotten.

Sulfoterephtalsäure aus Paraxyloisulfosäure von J. Remsen und M. Kuhara (*Amer. chem. journ.* II, 413). Das aus Parabromtoluol und Jodmethyl nach der Fittig'schen Methode dargestellte Paraxyloisulfol wurde mittels rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäure, die letztere, ebenso wie die Cymolsulfosäure, zunächst durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Sulfotoluylsäure, dann durch Kaliumpermanganat in die Sulfoterephtalsäure übergeführt.

Schotten.

Essigsäures Benzhydrol von Camille Vincent (*Bull. soc. chim.* 35, 304—305) ist nach Angaben von Linnemann (*Ann. Chem. Pharm.* 133, 1) und von Friedel und Balsohn (*diese Berichte* XIII, 1242) eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung. Verfasser findet, dass sie, wenn genügend von Essigsäure befreit, zu Krystallen vom Schmelzpunkt 41.5° erstarrt. Siedepunkt 300°. Die Krystalle sind orthorhombische, parallel den brachydiagonalen End-

flächen abgeplattete Prismen mit Rhombenocäeder. Der Prismenwinkel beträgt 109° .
Gabriel.

Ueber die fraktionirte Destillation des Rohchinolins und über die Oxydationsprodukte des Lutidins von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 35, 206—304). Um Pyridinbasen, welche sich neben den Chinolinbasen bilden, zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man 1 Theil Cinchonin mit 3 Theilen Kalihydrat gemischt bis zum Auftreten dicker, weisser Dämpfe destillirt, wobei Oele und eine wässrige Flüssigkeit übergehen: die in Wasser gelösten Basen werden durch Alkali abgeschieden und das schliesslich erhaltene Oel fraktionirt. Aus 2.900 kg Rohchinolin wurden gewonnen: 1) die Fraktionen $90-110^{\circ}$; $110-130^{\circ}$; $130-160^{\circ}$; $160-175^{\circ}$; $175-190^{\circ}$; $190-205^{\circ}$; $205-220^{\circ}$ und 2) die Fraktionen: $220-230^{\circ}$; $230-235^{\circ}$; $235-250^{\circ}$ unter Anwendung des Le Bel-Henninger'schen Dephlegmators (*diese Berichte* VII, 1084). 3) unter vermindertem Druck die Fraktionen: $250-270^{\circ}$; $270-290^{\circ}$; $290-320^{\circ}$. Nach wiederholter Rectification schied man ab die Fraktionen $165-170^{\circ}$; $170-175^{\circ}$; $175-185^{\circ}$; $185-190^{\circ}$; $190-200^{\circ}$; $200-205^{\circ}$; $205-214$; $214-221^{\circ}$; $221-225^{\circ}$; $225-230^{\circ}$. Der Ertrag war: Lutidin (Siedep. 165°) und beide Collidine (Siedep. 180 und 195°) je 120 g, und 50 g Parvolin. Die Fraktionen zeigen von 160° an eine beträchtliche Zunahme an Pyridinbasen; gegen 225° bis 300° und darüber macht sich der durchdringende Geruch nach Chinolinbasen bemerklich. Die bei der Rectification auftretenden Dämpfe rufen Kopfschmerz und Schwindel hervor, welcher beim Aufenthalt in frischer Luft bald verschwindet. (Ueber die Untersuchung einzelner Fractionen vgl. *diese Berichte* XIV, 682; auch XIII, 1996).
Gabriel.

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 2, 139—170). Wie (in *diesen Berichten* XIII, 2086) bereits mitgetheilt ist, ist es Verfasser gelungen, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Glycerin mit Anilin und Nitrobenzol nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 2C_6H_5NH_2 + 3C_3H_8O_3 = 3C_9H_7N + 11H_2O$$

das Chinolin leicht und in grösserer Menge synthetisch darzustellen. Folgendes Verfahren liefert ca. 60 pCt. der theoretischen Ausbeute. 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin werden in einem gegen 2 L fassenden Kolben mit 100 g englischer Schwefelsäure vermischt, die warm gewordene Masse bis zur Lösung des Anilinsulfats geschüttelt und auf dem Sandbade am langen Rückflusskühler vorsichtig erhitzt. Sobald eben bemerkbare Dampfbildung beginnt, nimmt man vom Feuer, und nun tritt stürmisches Kochen ein, welches nach einigen Minuten nachlässt, um alsbald wieder zu beginnen, dann wieder zu pausiren u. s. w. Endlich setzt man auf das Sandbad, wo das intermittirende Sieden von Neuem be-

ginnt und erst wenn die Masse ruhiger geworden, setzt man die Flamme wieder unter und hält 2—3 Stunden im Kochen. Man verdünnt darauf die Flüssigkeit mit Wasser, treibt das unveränderte Nitrobenzol mit Wasserdampf über, macht den Rückstand alkalisch und destillirt das Chinolin im Dampfstrom ab, oder zieht dasselbe mit Aether aus, wobei es aber mehr durch Harz verunreinigt gewonnen wird. Die schliessliche Reinigung des Chinolins geschieht entweder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder besser durch Ueberführung desselben in das saure Sulfat, indem man es in ca. 6 Theilen Alkohol löst, die berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure hinzufügt und den Niederschlag nach dem Erkalten mit Alkohol weiss wäscht. Das reine Chinolin ist vollkommen farblos und hält sich im Dunkeln lange ungefärbt, aber bei längerem Stehen bildet sich ein nicht basisches Harz, welches die Lichtempfindlichkeit des Chinolins bewirkt und die Base in verdünnten Säuren sich nicht klar lösen lässt. Es siedet bei 237.1° (corr., 746.8 mm Bar.) und hat das spec. Gewicht 1.1081 bei 0° , 1.0947 bei 20° , 1.0699 bei 50° . Das Platinsalz, $(C_7H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein hellgelber Niederschlag, sehr schwer in kaltem (in ca. 1300 Th. bei 11° , weit leichter in heissem Wasser und in heisser verdünnter Salzsäure löslich. Bei $105-110^{\circ}$ wird es wasserfrei, schmilzt bei 225° und zersetzt sich schon beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Chinolin Chinolinsäure, $C_7H_5NO_4$ (vgl. Hoogewerff und van Dorp, *diese Berichte* XII, 747). Das neutrale Kaliumsalz, $C_7H_3NO_4K_2 + 2H_2O$, ist eine äusserst leicht lösliche Krystallmasse, die bei 110° $1H_2O$ verliert, bei 210° wasserfrei wird und bei 230° sich zersetzt. Das saure Kaliumsalz, $C_7H_4NO_4K + 2H_2O$, fällt auf Zusatz von Alkohol zu seiner concentrirten wässrigen Lösung in glänzenden Prismen nieder und krystallisirt aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in grossen rhombischen Tafeln. Bei $100-110^{\circ}$ wird es wasserfrei. Bei $230-240^{\circ}$ spaltet es Kohlensäure ab und geht in nicotinsaures Salz über. Das Baryumsalz, $C_7H_3NO_4Ba + H_2O$, bildet schwerlösliche, körnige Krystalle.

In gleicher Weise wie Chinolin aus Nitrobenzol und Anilin wurden zwei Lepidine aus Ortho- und Paranitrotoluol und Toluidin mittelst Glycerin und Schwefelsäure dargestellt. 25 g Nitrotoluol, 38 g Toluidin, 120 g Glycerin und 100 g Schwefelsäure wurden auf einander wirken gelassen und im Uebrigen wie bei der Darstellung des Chinolins verfahren. Ausbeute ca. 45—47 pCt. der berechneten Menge. Die beiden Lepidine werden Toluchinoline genannt.

Orthotoluchinolin, $C_{10}H_9N$, ist eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und sehr wenig löslich darin, färbt sich am Licht nur allmählich dunkler, schmeckt brennend, riecht wie Chinolin, siedet bei $247.3-248.3^{\circ}$ (corr., 751 mm

Bar.), erstarrt nicht in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether und hat das specifische Gewicht 1.0852 bei 0°, 1.0734 bei 20°, 1.0586 bei 50°. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet dunkel orange gelbe, äusserst schwer lösliche Prismen. Das saure Sulfat, $C_{10}H_9N \cdot H_2SO_4$, fällt auf Zusatz von Schwefelsäure zur weingeistigen Lösung der Base in weissen, leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslichen Prismen nieder. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9N \cdot HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet grosse, durchsichtige, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen, die schon bei 100° stark flüchtig sind. Das Pikrat, $C_{10}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet intensiv schwefelgelbe, bei 200° schmelzende, sehr schwer lösliche Blättchen. Mit Jodmethyl auf 100° erhitzt, giebt das Toluchinolin, Toluchinomethyljodid, $C_{10}H_9N \cdot CH_3J$, welches leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether löslich ist und durch Kalilauge unter Abscheidung eines Oeles zersetzt wird. Bei der leicht erfolgenden Oxydation mit 3proc. Kaliumpermanganatlösung liefert es dieselbe Chinolinsäure wie das Chinolin selbst.

Das Paratoluchinolin, $C_{10}H_9N$, ist eine schwach gefärbte, schon nach kurzem Stehen röthlich braun werdende Flüssigkeit, riecht dem Chinolin ähnlich, in verdünntem Zustande sehr angenehm und dem spanischen Flieder nicht unähnlich, siedet bei 257.4—258.6° (corr. 745 mm Bar.) und besitzt das specifische Gewicht 1.0815 bei 0°, 1.0671 bei 20°, 1.0560 bei 50°. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet lichtgelbe, haarfeine, sehr wenig lösliche Prismen, die bei 120° wasserfrei werden, das saure Sulfat, $C_{10}H_9N \cdot H_2SO_4 + H_2O$, weisse Prismen, das Chlorhydrat, $C_{10}H_9N \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, feine, verfilzte, sehr leicht lösliche Nadeln. Das Pikrat, $C_{10}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist ein gelber, bei 229° schmelzender Niederschlag. Die Jodmethylverbindung, $C_{10}H_9N \cdot CH_3J$, wird durch Stehenlassen einer ätherischen Lösung der Base mit Jodmethyl in gelblichen, feinen Prismen erhalten. Durch Kalilauge wird sie zersetzt. Bei der Oxydation liefert auch das *p*-Toluchinolin Chinolinsäure.

α -Naphtochinolin wurde dargestellt durch 5—6ständiges Erhitzen von 14 g Nitronaphtalin, 30 g Naphtylaminsulfat und 80 g Glycerin mit 30 g Schwefelsäure am Rückflusskühler. Dies Nitronaphtalin wurde durch Erwärmen von je 50 g Naphtalin mit dem doppelten Gewicht concentrirter Salpetersäure, bis rothe Dämpfe auftraten und nach vollständigem Erkalten der Masse durch Fällen mit Wasser dargestellt. Das Naphtylaminsulfat wurde durch Fällen der Lösung der einmal rektificirten käuflichen Base in 8 Theilen Alkohol durch etwas weniger als die berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure und Waschen des Niederschlags mit Alkohol, schliesslich mit Wasser gereinigt. Die Verarbeitung des Naphtochinolins geschah in der Weise,

dass die dicke Flüssigkeit mit Wasser versetzt, vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirt, mit Aether überschichtet und unter Kühlung mit Aetznatron bis zur alkalischen Reaction versetzt wurde. Die ätherische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus dem Filtrat die Base wieder in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen. Die mit Aetzkali sorgfältig getrocknete Base wird destillirt, das Destillat in 8 Theilen Alkohol gelöst, durch concentrirte Schwefelsäure als saures Sulfat gefällt und nach dem Waschen mit Ammoniak zersetzt und nochmals destillirt. (Es entsteht nämlich neben dem Naphtochinolin eine erst bei Rothgluth unter starker Zersetzung destillirende Verbindung.) Ausbeute ca. 25^o. Die Base erstarrt zu weissen, strahligen Prismen, ist sehr leicht in Aether, Benzol, Alkohol, nur spurenweise in Wasser löslich, besitzt eigenthümlich aromatischen, unangenehmen Geruch, schmilzt bei 50^o, siedet bei 747 mm Bar. bei 351^o (Luftthermometer) und wird nur schwierig oxydirt. Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein lichtgelber, krystallinischer Niederschlag, das saure Sulfat, $C_{13}H_9N \cdot H_2SO_4$, bildet schwach gelbliche, sehr leicht in Wasser, sehr schwer auch in Alkohol lösliche Prismen, das Chlorhydrat gelbliche, sehr leicht in Wasser und verdünntem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol lösliche Nadelchen, das Pikrat, $C_{13}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, mikroskopische Prismen. Die Methyljodverbindung ist nicht in reinem Zustande erhalten worden.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Zur Kenntniss des Mykoproteins von F. Schaffer (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 302—304). In Gemeinschaft mit Nencki hatte Verfasser früher (*diese Berichte* XII, 2386) aus Hefe und namentlich aus Fäulnisbakterien ein eigenthümliches Acidalbumin, das Mykoprotein genannt wurde, dargestellt. Dasselbe ist in den Lösungen neutraler Salze sehr schwer löslich und wird bei einem Gehalte der Lösung von 2 pCt. Chlornatrium fast vollständig ausgeschieden. Beim Schmelzen des Mykoproteins mit Kali wurden, neben Spuren von Skatol und Indol, Phenol zu 0.15 pCt. vom Gewichte des angewandten Mykoproteins und fette Säuren, unter diesen vorwiegend Valeriansäure erhalten; in der wässrigen Lösung der Schmelze fand sich ausserdem Leucin und eine in concentrischen Blättchen krystallisirende Substanz, die nicht isolirt werden konnte.

Baumann.

Ueber die durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Traubenzucker entstehende reducirende Substanz von A. Emmerling

und G. Loges (*Pflüger's Arch.* 24, 184—188). Trägt man in geschmolzenen, reinen Traubenzucker, der zuvor durch längeres Erhitzen getrocknet wurde, allmählich festes Aetzkali in nicht zu grossen Antheilen ein, so tritt nach jedesmaligem Kalizusatz eine heftige Reaktion unter scharfem Aufschäumen ein und es destillirt eine angenehm riechende Flüssigkeit über. Das Destillat wird durch fraktionirte Destillation in zwei Fraktionen getrennt: 1) eine bei circa 90° siedende, brennbare Flüssigkeit und 2) ein bei 100° siedendes wässriges Destillat. Das wässrige Destillat schmeckt süsslich und hat die Eigenschaft, Fehling'sche Lösung in der Kälte zu reduciren. Diese letztere Eigenschaft, den Geruch und die Flüssigkeit, hat der aus dem Zucker gewonnene flüchtige Körper gemeinsam mit dem Acetol (*diese Berichte* VI, 22 und XIII, 1984), mit dem er aber jedenfalls nicht identisch ist. Die Verfasser erblicken in der Entdeckung dieses Körpers, der vom Wasser bis jetzt noch nicht getrennt werden konnte, den Schlüssel für das Verständniss der von Kühne, Worm Müller und Hagen gemachten Beobachtung, dass der Traubenzucker, mit Kali kurze Zeit erwärmt und dann wieder abgekühlt, die Fähigkeit annimmt, Kupferoxyd schon in der Kälte zu reduciren. Baumann.

Zur Frage der Ausscheidung gasförmigen Stickstoffs aus dem Thierkörper von M. Pettenkofer und C. Voit (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 508—549). Regnault und Reiset haben zuerst beobachtet, dass bei Versuchen über die Respiration kleinerer Thiere in einem geschlossenen Apparate, in welchem nur der verzehrte Sauerstoff ersetzt und die gebildete Kohlensäure weggenommen wurde, bald eine geringe Vermehrung, seltener eine geringe Verminderung des ursprünglichen Stickstoffgehaltes in dem Apparate eintrat. In neuerer Zeit prüften Seegen und Nowak das Verhalten des Stickstoffs beim Athemprocess an etwas grösseren Thieren und fanden, dass der Stickstoffgehalt im Apparate nicht nur wie Regnault angegeben hatte häufig, sondern immer vermehrt war, woraus sie schlossen, dass gasförmiger Stickstoff von den Versuchsthieren ausgeschieden worden sei. Die Verfasser unterwarfen zunächst einzelne der Bedingungen in der Versuchsanordnung Seegen's und Nowak's einer Prüfung und fanden in denselben nicht unerhebliche Fehlerquellen, durch welche allein die Zunahme des gasförmigen Stickstoffs in den Respirationversuchen von Seegen und Nowak erklärt werden kann. — Seegen und Nowak hatten ihren Sauerstoffvorrath in einer Glasglocke über Wasser und Oel aufbewahrt, in der Voraussetzung, dass dadurch eine Diffusion des Stickstoffs der atmosphärischen Luft in den Sauerstoff ausgeschlossen sei. Pettenkofer und Voit zeigen nun, dass unter diesen Bedingungen nicht unerhebliche Mengen von Stickstoff aus der Luft in den Sauerstoff übertreten. Frisch bereitetes Sauerstoffgas, das keine merklichen Mengen von Stickstoff enthielt, wurde in einem Gas-

meter unter Wasserverschluss, auf welchen noch eine 4 cm hohe Schicht Rüböl gegossen wurde, aufbewahrt: nach 7 Tagen enthielt der Sauerstoff im Gasometer 1.52 Vol. Procent, nach 4 Wochen sogar 6.0 Vol. Procent Stickstoff. Die von Seegen und Nowak angegebene Stickstoffausscheidung würde sich auf diese Weise schon erklären lassen, wenn der verwendete Sauerstoff 0.4 Vol. Procent Stickstoff enthielt. Eine andere Quelle für das von Regnault-Reiset und von Seegen-Nowak gefundene Plus an Stickstoff kann auch darin liegen, dass der Sauerstoff, welcher aus Braunstein und chlorsaurem Kali dargestellt wurde, wechselnde Mengen von Stickstoff enthält. Ferner wurde die Luft in dem von Seegen und Nowak benutzten Apparate durch die Verdunstung von zersetztem Harn und Koth ammoniakhaltig; bei der Versuchsanordnung von Seegen und Nowak wurde aber die in dem Apparate befindliche Luft durch glühendes Kupferoxyd von organischen Stoffen befreit; auf diese Weise erhielten sie aber aus dem in der Luft befindlichen Ammoniak Stickstoff. Pettenkofer und Voit führen ausserdem Gründe an, nach welchen es wahrscheinlich erscheinen kann, dass der von Seegen und Nowak benutzte Sauerstoff chlorhaltig war. — Fehlerquellen, die ein Stickstoffplus herbeiführen konnten, ergeben sich endlich auch aus dem Umstande, dass bei der Versuchsanordnung von Seegen und Nowak die Temperatur des ganzen Luftvolums in dem Respiationsapparate nicht genau bestimmt werden konnte; das von Seegen und Nowak gefundene Plus an Stickstoff würde sich vollkommen erklären, wenn sie eine zu niedrige mittlere Endtemperatur durch ihre Thermometer erhalten haben und zwar nur 1—5°.

Baumann.

Analytische Chemie.

Trennung des Nickeloxys vom Kobaltoxyd von G. Delvaux (*Compt. rend.* 92, 723). Das Gemenge beider Oxyde oder Sulfide wird in salzsäurereichem Königswasser gelöst, die Lösung mit vielem Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt. Alsdann setzt man Kaliumpermanganatlösung bis zur Rothfärbung und reine Kalilauge hinzu. Dadurch wird Nickeloxydhydrat mit Manganoxyd niedergeschlagen. Der Niederschlag muss wieder in Salzsäure gelöst und nach Uebersättigung mit Ammoniak mit Kaliumpermanganat und Kalilauge gefällt werden. Aus den vereinigten Lösungen wird nach Neutralisation mit Essigsäure das Kobalt durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Gemenge von Nickel- und Manganoxyd wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gesättigt, einige Zeit an der

Luft stehen gelassen, um Manganoxyd sich ausscheiden zu lassen und das Nickel dann nach Neutralisation mit Essigsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Pinner.

Ueber Sauer's Methode der Schwefelbestimmung und einige Abänderungen derselben von W. G. Mixer (*Amer. chem. journ.* 2, 396—401). Der Verfasser findet die von Sauer angegebene Methode der Schwefelbestimmung (*Zeitschr. anal. Chem.* 12, 32) befriedigend, wenn die Dämpfe, welche aus den mit salzsaurer Bromlösung beschickten U-Röhren entweichen, bis auf den Boden einer etwa 8 L fassenden Flasche geleitet werden, wo sich dieselben condensiren und dann mit wenig Wasser ausgespült, mit der Hauptmenge der gebildeten Schwefelsäure vereinigt werden. Der Lösung von Brom in Salzsäure wird Bromwasser mit überschüssigem Brom vorgezogen. (Siehe auch Winter: Zur Bestimmung des Schwefels, *Zeitschr. anal. Chem.* 12, 212.)

Schertel.

Eine Reaktion der Weinsäure von H. J. Fenton (*Chem. News* 43, 110). Wenn zu einer Lösung von Weinsäure oder weinsaurem Alkali eine kleine Menge Eisensalz, dazu einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und schliesslich ein Ueberschuss von Aetznatron gebracht wird, so erhält man eine schön violette Färbung, welche nicht etwa von einem eisensauren Salz herrührt, denn sie wird augenblicklich durch Chlor oder unterchlorigsaurer Salze zerstört. Die Lösung wirkt stark reducirend. Schon in der Kälte werden Silber- und Quecksilbersalze, Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat reducirt. Aus Kupferoxydsalzen wird in der Kälte Kupferoxydul, in der Wärme Metall ausgeschieden. — Bis jetzt ist es nicht gelungen das Umwandlungsprodukt der Weinsäure zu isoliren. — Wenn man vorsichtig jeden Ueberschuss vermeidet, kann man auch Chlorwasser, Natriumhypochlorit oder Kaliumpermanganat anstatt Wasserstoffsuperoxyd anwenden. Salpetrige Säure giebt die Reaktion nicht. Feuchtes Eisentartrat mit überschüssigem Kalihydrat der Luft ausgesetzt, zeigt nach wenig Minuten die violette Färbung. Auch bei der Elektrolyse der Weinsäure, wenn als positiver Pol eine Eisenplatte dient, wird die Reaktion hervorgerufen. Die Flüssigkeit um die Platte wird gelb und auf Zusatz von Alkali violett. Man kann dieses Verhalten leicht zum Nachweis der Weinsäure benutzen, nur dürfen keine oxydierenden Agentien und keine Schwermetalle zugegen sein.

will.

Ueber den Nachweis von Jod im Urin von F. Field (*Chem. News* 43, 109). Weder mit Platinsalz noch mit Palladiumsalz kann das Jod im Urin mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die beste Reaktion ist wohl die Bildung von Jodstärke, wenn der Versuch in der Weise angestellt wird, dass 1 — 2 Tropfen Salzsäure, eine kleine Quantität Stärkelösung und gleich darauf etwas salpetrigsaures

Kali dem Harn zugesetzt wird. Diese Methode liefert (entgegen der Ansicht von Gianetti) genauere Resultate, als die Prüfung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Um ganz sicher zu sein ist es stets nöthig die organischen Substanzen vor der Reaktion zu zerstören.

Zur Bestimmung der Eiweissstoffe und der nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen in Pflanzen von E. Schulze und J. Barbieri (*Landwirthschaftliche Vers.-Stat.* 26, 213—283). Im wesentlichen ist nach unseren jetzigen Kenntnissen der Stickstoff in Futterpflanzen in Form von Eiweissstoffen und Eiweisszersetzungsprodukten (peptonartigen Stoffen, primären Amidosäuren, Amidosäure-Amiden) enthalten, während stickstoffhaltige Substanzen aus anderen Gruppen (Alkaloide, Glukoside) darin bis jetzt nur in geringer Quantität aufgefunden worden sind. Auf diese, wie auf Nitrate und Ammoniaksalze fällt in der Regel nur ein sehr geringer Bruchtheil des Stickstoffs der landwirthschaftlichen Culturpflanzen. — Den Gehalt eines Futtermittels an Eiweissstickstoff bestimmt man am zweckmässigsten, indem man dasselbe mit Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel extrahirt, aus den Extrakten das Eiweiss abscheidet, den restirenden Stickstoff bestimmt und die Differenz zwischen diesem und dem Gesamttickstoffgehalt den Eiweisssubstanzen zuschreibt. Aus den Extrakten lässt sich das Eiweiss schon durch Erhitzen auf 80—90° entfernen, doch ist diese Abscheidung nicht immer eine vollständige. Zur Fällung der gelöst gebliebenen, meist nur geringen Eiweissmengen sind eine Reihe von im Original genauer besprochenen Methoden angegeben. Es wird empfohlen, mehrere neben einander zu benutzen, um aus der Vergleichung der Resultate die wahrscheinlichste Zahl festzustellen. Als empfindlichstes Mittel, um die Extrakte zu prüfen, ob die Fällung der Eiweissstoffe vollständig ist, dient, nach Hofmeister (*Zeitschr. phys. Chem.* 2, p. 288) die Reaktion mit Ferrocyankalium und Essigsäure, welche die Peptone nicht zeigen.

Bedient man sich nach Abscheidung der Eiweissstoffe der Dumas'schen Methode der Stickstoff-Bestimmung, so ist es gleichgültig, ob dieselbe mit dem Eiweissniederschlag und dem damit vereinigten unlöslichen Rückstand ausgeführt wird oder in einem abgemessenen Theil des eiweissfreien Filtrats. Bei Anwendung von Will-Varrentrapps Methode ist zu berücksichtigen, dass bei der Verbrennung der mit Kupferoxydhydrat oder Bleioxydhydrat vermischten Eiweissniederschläge (Fällungsmethode von Ritthausen), die Resultate etwas zu niedrig ausfallen können. Man benutzt daher zweckmässiger das eiweissfreie Extrakt, aus welchem man die in Lösung gegangenen geringen Mengen von Kupfer oder Blei durch Schwefelwasserstoff entfernen kann. Bei Gegenwart salpetersaurer Salze setzt man (nach Grete, *diese Berichte* XI, 1558) xanthogensaures Natron zu. Auch

dampft man dann nach Kellner (*Landw. Vers.-St.* 14, p. 444) unter Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorür ein.

Da den Peptonen ein gleicher Nährwerth zuzuschreiben ist, wie den Eiweissstoffen, so müssen auch diese, wenn sie in beachtenswerther Menge vertreten sind, bestimmt werden. Man darf sie nicht mit den Eiweisskörpern zusammen durch Phosphorwolframsäure ausfällen, denn hierdurch werden auch peptonartige Stoffe von nicht demselben Nährwerth, sowie Alkaloide und andere stickstoffhaltige basische Körper (Betaïn, Kreatinin, Sarkin) gefällt. Am besten wendet man das Verfahren von Schmidt-Mülheim an, welcher die echten Eiweisskörper durch Kochen mit essigsauerm Eisen fällt und das Filtrat so lange mit Phosphorwolframsäure versetzt, bis eine Probe mit Natronlauge und Kupfersulfat keine Peptonreaktion mehr giebt.

In den stickstoffreichen Lupinenkeimlingen wurden beträchtliche Mengen von Stickstoffverbindungen gefunden, welche durch Phosphorwolframsäure, nicht aber durch Gerbsäure fällbar waren, welche daher nicht für Peptone, sondern für Zwischenprodukte zwischen diesen und den krystallinischen Eiweisszersetzungsprodukten anzusehen sind.

Es empfiehlt sich nach diesen Ausführungen bei der Analyse der vegetabilischen Futtermittel folgende Bestimmungen auszuführen:

- 1) Bestimmung des Gesamtstickstoffs,
- 2) Bestimmung des Eiweissstickstoffs,
- 3) Bestimmung des im Filtrat des Phosphorwolframsäureniederschlags enthaltenen Stickstoffs.

Hierdurch wird der Gesamtstickstoff auf drei Gruppen vertheilt.

- 1) Eiweissstoffe,
- 2) nicht eiweissartige, durch Phosphorwolframsäure fällbare Körper,
- 3) nicht eiweissartige Stoffe, welche nicht durch Phosphorwolframsäure fällbar sind.

Durch Fällung mit Gerbsäure liesse sich in Gruppe 2) noch eine Trennung in Peptone und peptonartige Körper erreichen. In Gruppe 2) finden sich dann ausser diesen Alkaloide und andere Stickstoffverbindungen von basischem Charakter sowie Ammoniaksalze. In der dritten Gruppe finden sich die krystallinischen Eiweisszersetzungsprodukte. — Zur Untersuchung des auf die krystallinischen Eiweisszersetzungsprodukte fallenden Stickstoffs wird die Sachse-Kormann'sche Methode empfohlen. Es muss deswegen auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Es zeigt sich, dass der Stickstoffgehalt der mit Phosphorwolframsäure behandelten Extrakte etwas höher ist, als die Stickstoffmenge, welche nach Sachse's Methoden in Amidform (d. h. in Form von Amidosäuren und in dem beim Behandeln mit Mineralsäuren aus Amidon abgespaltenen Ammoniak) gefunden wird, dass also noch

Stickstoffverbindungen vorhanden sind, welche durch salpetrige Säure nicht vollständig zersetzt werden.

Die Verfasser sind bei ihren Versuchen nur einem solchen Körper begegnet, den sie aus jungen Platanenblättern isolirt haben. Sollten grössere Mengen solcher Substanzen vorhanden sein, so würden die nach Sachse-Kormanns Verfahren erhaltenen Resultate fehlerhaft.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht am bequemsten nach der Schlösing'schen Methode, und zwar nach der Modifikation von Emmerling, welcher die zerkleinerten Pflanzenstoffe direkt mit Kalkmilch übergiesst und die Austreibung des Ammoniaks durch Herstellung eines luftverdünnten Raumes beschleunigt.

Zur Daretellung der Extrakte wird im Allgemeinen empfohlen mit kaltem Wasser auszuziehen, nur bei Gegenwart von viel Asparagin scheint die Anwendung von heissem Wasser empfehlenswerth. Für Raufutterstoffe scheint nach Kellner verdünnter Alkohol vor Wasser den Vorzug zu verdienen. — Die Eiweissstoffe können während der Extraktion der Futtermittel durch gleichzeitig vorhandene Fermente nicht wohl in die krystallinischen Zersetzungsprodukte umgewandelt, wohl aber peptonisirt werden. Diese Wirkung könnte durch Anwendung des Extraktionsmittels in der Siedebitze auf ein Minimum reducirt werden.

will.

Eine indirekte volumetrische Glycerinbestimmung gründet Muter (*Analyst. Vol. VI*, No. 60, 41) auf das bekannte Verhalten des Glycerins, die durch Kalilauge hervorgebrachten Fällungen von Kupferoxydhydrat mit tief blauer Farbe wieder zu lösen. Sein Verfahren beschreibt er folgendermaassen: 1 g Glycerin wird in einem graduirten Cylinder ¹⁾, an welchem bei dem Theilstrich 50 ccm ein mit Glashahn versehenes Abflussrohr angebracht ist, mit 50 ccm Kalilauge (1 : 2) gemischt und hierauf so lange mit einer verdünnten Kupfervitriollösung versetzt, bis Kupferoxydhydrat ungelöst zurückbleibt. Sobald die restirende tief blaue Flüssigkeit durch Absetzen des Kupferoxydhydrats klar geworden ist, lässt man einen aliquoten Theil davon in ein Becherglas fliessen, versetzt diesen mit einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure und hierauf mit Ammoniak, und lässt schliesslich aus einer Bürette eine titrirte Cyankaliumlösung bis zur eintretenden Wiederentfärbung hinzulaufen. Die gebrauchte Menge Cyankaliumlösung, berechnet auf die ganze Menge der ursprünglichen Flüssigkeit, repräsentirt gerade 1 g Glycerin. Da jedoch eine concentrirte Kalilauge etwas Kupferoxydhydrat löst, so wist es nöthig denselben Versuch ohne Glycerin noch einmal anzustellen und die

¹⁾ Verfasser bedient sich dazu jener Cylinder, welche er bei Veröffentlichung seiner Methode zur Bestimmung des Oleins in den Fetten beschrieben hat, *Analyst. Vol. II*, S. 74.

hierbei gebrauchte Menge Cyankalium von der bei dem vorhergehenden Versuche erlangten abzuziehen. Verfasser hat seine Methode vorläufig mit reinem Glycerin geprüft und gedenkt, nachdem er befriedigende Resultate erlangt, dieselbe auch für die Bestimmung des Glycerins in Gemengen und Verbindungen (Butter) weiter auszuarbeiten.

Proskauer.

Zersetzung von Cyanverbindungen durch Wasser von E. A. van der Burg (*Separatabdr. aus Maandb. voor Natuurwetensch.* 10, No. 7). Durch Guajakkupferpapier gelang es dem Verfasser nachzuweisen, dass ein kohlenstofffreier Luftstrom nicht nur aus einer Cyankaliumlösung, sondern auch aus einer Lösung, resp. Aufschüttelung von gelbem und rothem Blutlaugensalz, Zinkcyankalium, Zinkcyanid, Ferrocyanzink und Berlinerblau schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr bei erhöhter Temperatur, Cyanwasserstoff wegführt. Bei Cyanquecksilber und Cyansilber ist dies nicht der Fall. Dagegen geben letztere bei Gegenwart von Weinstein säure ebenfalls nachweisbare Mengen von Cyanwasserstoff ab. Gelbes Blutlaugensalz giebt, in Auflösung mit Weinstein säure angesäuert an einen Luftstrom, besonders beim Erwärmen, so viel Cyanwasserstoff ab, dass derselbe in vorgelegter Kalilauge durch die Eisenreaktion nachgewiesen werden kann. Der Cyanwasserstoff wird durch schwache Kalilösungen so schwach gebunden, dass er durch Luft, noch schneller durch Verdampfen, daraus entfernt werden kann. Ein quantitativer, mit 0.25 g Cyankalium von 95 pCt. in 50 ccm Wasser ausgeführter Versuch lehrte, dass durch Destillation zur Trockne 12 pCt. Cyanwasserstoff in ameisen saures Ammoniak verwandelt wurden, 68 pCt. zurückblieben und 20 pCt. unzersetzt in das Destillat übergangen. Aus seinen Versuchen schliesst der Verfasser, dass die Methoden zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure neben Ferrocyaniden, welche auf Destillation mit schwachen Säuren oder Durchleiten von Kohlenstoff durch das Untersuchungsobjekt beruhen, zu verwerfen sind. Auch die vollkommene Unschädlichkeit der Ferrocyanide bezweifelt derselbe. Hinsichtlich der geringen Gefährlichkeit des Kaliumferrocyanids vergl. aus neuester Zeit Bruneau, *Mon. scientif.* 1880, 1323, auch *diese Berichte* XIII, 2437. Ueber einen Fall der Nachweisung von Blausäure neben Ferrocyanalium siehe *Chem. Centralblatt* 1881, 42, E. Ludwig und J. Mauthner.

Mylius.

Alters- resp. Brauchbarkeitsbestimmung der Hühnereier von Oskar Leppig (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 171—180). Da Vogeleier, welche in trockner Luft liegen, Wasser verlieren und dafür Luft aufnehmen, so kann man durch Bestimmung ihres spezifischen Gewichts mit einiger Annäherung ihr Alter schätzen und auf ihre Haltbarkeit schliessen. Durch in verschiedenen Jahreszeiten ausgeführte Versuche wurde ermittelt, dass bei Hühnereiern, deren an-

fängliches Volumgewicht normal 1.080 beträgt (Maximum 1.0942, Minimum 1.0784) im April und Mai eine tägliche Verminderung des Volumgewichts um 0.0018, im Juni und Juli um 0.0017 stattfindet. Eier, welche ein Volumgewicht von 1.05 besitzen, sind demnach mindestens 3 Wochen alt und sollten als baldigem Verderben entgegengehend nicht mehr gekauft werden. Wenn das Volumgewicht bis auf 1.015 gesunken ist, so zeigen die Eier schon Zeichen von Fäulniss.

Mylius.

Chemische Untersuchung der Mutterlauge der Saline Allendorf a. Werra von E. Reichardt (*Arch. Pharm.* 15, 187). 100 Th. Lauge vom Volumgewicht 1.285 enthielten:

Chlornatrium	6.280
Cblormagnesium	15.990
Chlorlithium	0.014
Brommagnesium	0.070
Schwefelsaures Kali	4.020
- Natron	3.284
- Kalk	0.068
Kieselsäure	0.004
Organische Substanz	0.904

Mylius.

Johnston's flüssiges Ochsenfleisch von B. C. Niederstadt (*Arch. Pharm.* 18, 196 — 197). Das von John L. Johnston in Montreal (Canada) bereitete „flüssige Ochsenfleisch“ ergab bei Analyse als Mittel von 8 Untersuchungen: 54.70 pCt. Wasser, 16.93 pCt. Stickstoffsubstanz [= 2.80 pCt. Albumin, 10.05 pCt. Faer etc., 4.08 pCt. Leim], 27.28 pCt. Fett, 1.08 pCt. Asche. Ein Vergleich mit Liebig's Fray Bentos Extract stellt sich wie folgt:

Zahl der Untersuchungen:	Johnston Extract 7	Fray Bentos Extract 10
Wasser	44 pCt.	13.2 — 29.2 pCt.
Stickstoff	5.8 — 7.2 pCt. 24 — 28.25 pCt.	2.6 — 9.04 - 49.5 — 68.70 -
	in Alkohol unlösliche Proteinstoffe (Albumin)	organische Substanz.
In 80 procentigem Alkohol löslich:	22 — 29 pCt.	50.70 pCt.
Asche	9.2 — 10.34 pCt.	10.5 — 21.4 pCt.
	Aschenzusammensetzung	
Kali	32.5 — 34.0 pCt.	30.1 — 32.5 pCt.
Phosphorsäure	21.0 — 23.3 -	36.5 — 38.0 -

Gabriel.

Ueber einen einfachen Apparat zur Bestimmung der specifischen Wärme fester und flüssiger Körper mit kleinen Mengen Materiales von J. W. Mallet (*Americ. chem. soc.* 2, 361 — 375). Der Verfasser giebt die Beschreibung eines Calorimeters, mit welchem man binnen 5—7 Minuten eine hinreichend genaue Ermittlung specifischer Wärmen erreichen kann und welches zugleich den Vortheil bietet eine grössere Anzahl Bestimmungen hintereinander ausführen zu lassen. Rücksichtlich aller Details muss auf das Original verwiesen werden.

Schertel.

Wirkung des Ozons auf die in der Luft enthaltenen Sporen von E. Chappuis (*Bull. soc. chim.* 85, 290 — 291). Die Versuche sollen die Fähigkeit des Ozons darthun, die Sporen zu zerstören, welche die Gährung, Fäulniss und Schimmelbildung veranlassen. Zu dem Ende wurde Luftstaub auf Baumwollpfröpfchen gesammelt; einige derselben wurden der Einwirkung ozonisirter Luft ausgesetzt. Unter geeigneten Vorsichtsmassregeln in Berührung mit flüssiger Bierhefe gebracht, veranlassten die ozonisirten Pfröpfchen selbst nach 20 Tagen (letzte Beobachtung) keine Veränderung der klaren Flüssigkeit, während die nicht ozonisirten bereits nach wenigen Tagen eine Trübung durch Entwicklung gewisser Organismen hervorriefen. Ozon tödtet also die Luftkeime, welche sich in der Bierhefe entwickeln können. Durch ausgedehnte Versuche soll es sich zeigen, ob zwischen dem Ozongehalt der Luft und dem Gesundheitszustand eines Ortes Beziehungen stattfinden, da nach moderner Anschauung die Verbreitung ansteckender Krankheiten durch Sporen resp. niedrige Organismen welche die Luft mit sich führt, bewirkt wird.

Gabriel.

Eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser nebst einigen Angaben über die Bestimmung der salpetrigen Säure von W. Williams (*Analyst.* Vol. VI, No. 60, 36). Zink, welches sich durch Berührung mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung mit einer Kupferschicht überzogen hat, besitzt, wie dies schon von Gladstone und Tribe gezeigt worden ist, die Fähigkeit, Nitrate in Ammoniak umzuwandeln. Gewisse neutrale Salze, verdünnte Säuren, auch Kohlensäure, sowie die Temperatur sind auf die schnelle Reduktion von förderndem Einfluss, während die Anwesenheit von Alkalien oder alkalisch reagirenden Salzen die Reaktion hemmt. — Verfasser benutzt diese Eigenschaft des verkupferten Zinks zur Salpetersäurebestimmung im Wasser. Er digerirt damit das zu untersuchende Wasser bei 30° C., oder bei einer etwas höheren Temperatur als diese, in einer verschlossenen Flasche. Ein Ammoniakverlust ist nicht zu befürchten. Zur Beschleunigung der Reaktion kann man dem Wasser ein Salz (0.1 g für 100 ccm) hinzufügen oder Kohlensäure durch dasselbe leiten; kalkreiches Wasser

wird zuvor mit Oxalsäure versetzt. Sobald man durch Metaphenyldiamin keine salpetrige Säure mehr nachweisen kann, ist die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak vollendet; man bestimmt letzteres entweder in der Flüssigkeit selbst durch Nessler's Reagens oder, wenn das Wasser stark gefärbt ist oder Substanzen enthält, welche die Nessler'sche Reaktion beeinflussen, nach dem Destilliren. Bei der Berechnung des Salpetersäuregehaltes aus dem ermittelten Ammoniak ist das bereits im Wasser vorhanden gewesene Ammoniak und die salpetrige Säure in Abrechnung zu bringen. — Für die Bestimmung der salpetrigen Säure eignet sich die colorimetrische Methode mittelst einer $\frac{1}{2}$ procentigen Metaphenyldiaminlösung in verdünnter Schwefelsäure ¹⁾). Als Vergleichstiter dient dem Verfasser eine Lösung von reinem Kaliumnitrit, welche auf 100 ccm Wasser 1 mg des Salzes enthält. Die zu vergleichenden Flüssigkeiten müssten zu derselben Zeit angesetzt werden; die Farbe wird nach 20 Minuten langem Stehen bei derselben Temperatur abgelesen. Verfasser wendet als Beobachtungscylinder zwei gleich weite graduirte Röhren an, deren eine Oeffnung durch eine mit Canadabalsam befestigte Glasplatte geschlossen ist. Erscheint die Flüssigkeit in dem einen Rohr intensiver gefärbt, als in dem andern, so kann man durch Abpipettiren die Flüssigkeitssäule des ersteren verringern und auf diese Weise Farbgleichheit herstellen ²⁾). Zur Ausführung der Berechnung genügt eine einfache Proportion.

Proskauer.

Ueber die Wirkung von Kaliumpermanganat auf Trinkwasser bei verschiedenen Temperaturen geben Wigner und Harland (*Analyst. Vol. VI, No. 60, 39*) eine vorläufige Mittheilung. Für ihre Versuche benutzten die Verfasser ein kalkhaltiges Brunnenwasser und ein Flusswasser; letzteres wurde ausserdem nach Hinzufügen von Urin und von Rohrzucker der Einwirkung des Permanganats ausgesetzt. Die Versuche wurden in mit Glaskugeln verschlossenen Glaskolben vorgenommen und zwar wurden die Wasserproben mit den gleichen Mengen von Chamäleon versetzt und damit bei 15.5° C. (60° F.), 26.7° C. (80° F.), 32.2° C. (90° F.) und bei 37.8° C. (100° F.) je 1, 2, 4 und 6 Stunden in Berührung gelassen. Nach dem Zurücktitriren mit Natriumhyposulfit wurde der zur Oxydation verbrauchte Sauerstoff berechnet. Zur Correktion der Resultate wurden entsprechende Parallelversuche mit destillirtem Wasser ange stellt. Die folgende Tabelle zeigt die erlangten Ergebnisse:

¹⁾ Peter Griess, diese Berichte XI, 624; Preusse und Tiemann, ebendasselbst 627.

²⁾ Vielfach sind für diesen Zweck Cylinder im Gebrauch, welche circa 80 mm vom Boden entfernt ein Abflussrohr mit Hahn besitzen; die Cylinder sind in 100 ccm eingetheilt und besitzen eine gleiche Weite (circa 27 mm).

Temperatur	Kalkhaltiges Brunnenwasser			Flusswasser			Flusswasser mit 200 g Rohzucker per Gallone			Flusswasser mit 200 g Urin per Gallone						
	1 Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.	1 Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.	1 Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.				
15.5° C.	0.002	0.006	0.012	0.018	0.064	0.072	0.080	0.086	0.078	0.104	0.120	0.160	0.350	0.390	0.420	0.478
26.7° C.	0.006	0.010	0.016	0.024	0.070	0.076	0.088	0.110	0.094	0.112	0.192	0.280	0.388	0.400	0.476	0.520
32.2° C.	0.010	0.014	0.020	0.028	0.076	0.084	0.104	0.118	0.110	0.174	0.292	0.486	0.400	0.476	0.524	0.618
37.8° C.	0.012	0.014	0.020	0.030	0.084	0.090	0.110	0.126	0.112	0.260	0.544	0.944	0.460	0.520	0.584	0.674

Prokauer.

Ueber ein neues Mittel zur Analyse von Oelen von E. J. Maumené (*Compt. rend.* 92, 723). Das Mittel besteht darin, ein gemessenes Oelvolum mit einer titrirten wässrigen Kalilauge zu verseifen und das überschüssige Alkali zurück zu titrieren. (Vergl. Köttsdörfer, *diese Berichte* XII, 1133.)

Pinner.