

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Action des hydracides sur les sels halogènes renfermants le même élément von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 434). Verfasser sucht nachzuweisen, dass auch die Halogenverbindungen der Alkalimetalle und des Silbers mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren sich verbinden, in derselben Weise wie dies für andere Metalle von Ditte (*diese Berichte* XIV, 105, 673) und vom Verfasser selbst (*diese Berichte* XIV, 254) gezeigt wurde. Die Existenz einer Doppelverbindung von Bromnatrium und Bromwasserstoff z. B. wird aus folgenden Beobachtungen erschlossen: 1 g möglichst trockenes Bromnatrium absorbirten in einer Atmosphäre von Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in einer halben Stunde ca. 2 ccm dieses Gases. Gleichzeitig bildete sich 0.3 ccm Wasserstoff durch Einwirkung des absperrenden Quecksilbers; die letztere Thatsache bestätigt nach dem Verfasser die Bildung einer neuen Verbindung, da Bromwasserstoff für sich das Quecksilber mit beträchtlich geringerer Geschwindigkeit zersetzte. Die Absorption des Bromwasserstoffs ist ferner von Wärmeentwicklung begleitet, welche der Verfasser zu 10.8 Cal. für ein Bromwasserstoff schätzt. Bei dem betreffenden Versuche absorbirten 40 g NaBr 0.129 g Bromwasserstoff. — Aus ähnlichen Versuchen wird auf die Bildung von Verbindungen des Bromwasserstoffs mit Bromkalium und Bromsilber und des Chlorwasserstoffs mit den Chloriden von Natrium, Kalium und Silber geschlossen. Ueber die Bedeutung dieser Thatsachen für die Thermochemie vergl. das folgende Referat.

Horstmann.

Sur les déplacements réciproques des hydracides von Berthelot (*Compt. rend.* 92, 488). Die Beobachtungen, über welche im vorhergehenden Referate berichtet ist, müssen Berthelot zur Verteidigung seines „Prinzips der grössten Arbeit“ dienen. (Vergl. auch *diese Berichte* XIV, 255.) Hr. Potilitzin hatte darauf hingewiesen, dass häufig Chlorwasserstoff sich mit Bromiden umsetzt zu Bromwasserstoff und Chloriden, obgleich diese Umsetzung Wärme absorbirt, im Widerspruch also mit jenem Prinzip. Hr. Berthelot zeigt nun für einige der fraglichen Beispiele, dass auch die umgekehrte Reaktion, Bildung von Chlorwasserstoff und Bromid aus Bromwasserstoff und Chlorid, stattfinden kann, und er

behauptet, dass die Umsetzung in dem einen wie in dem andern Sinne seinem Principe gemäss unter Wärmeentwicklung vor sich gehe, indem die eventuelle Wärmebindung bei der Hauptreaktion überwogen werde durch die Wärmeentwicklung bei sekundären Vorgängen, wie eben die Bildung von Doppelverbindungen, in welche die Produkte der Hauptreaktion eingehen. Wenn z. B. Chlorsilber durch gasförmigen Bromwasserstoff zu Bromsilber umgewandelt wird, so werden 7.0 Cal. frei. Ebenso viel Wärme muss gebunden werden, wenn die umgekehrte Reaktion stattfinden soll. Dieselbe wäre daher nach dem Prinzip der grössten Arbeit nicht möglich, wenn nicht andere Umstände hinzukommen. Was sie möglich macht, ist nach Berthelot's Ansicht, dass der freigemachte Bromwasserstoff mit noch unzersetztem Bromsilber eine Doppelverbindung bilden kann, wobei vermuthlich mehr Wärme entwickelt wird als die Hauptreaktion verschluckt. Zur Rettung des Prinzips wird also eine neue Art von prädisponirender Verwandtschaft angenommen und es wird vorausgesetzt, dass die jedenfalls sehr unbeständigen Doppelverbindungen, deren Existenz nur für gewöhnliche Temperatur wahrscheinlich gemacht ist, auch bei Rothgluth noch in hinreichender Menge bestehen, um jene Erklärung möglich zu machen.

Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärme einiger Alkohole der Allylreihe und isomerer Aldehyde von W. Louguinine (*Compt. rend.* 92, 455). Das Material zu der Arbeit stammt aus den Untersuchungen des Hrn. Menschutkin (*diese Berichte* XIII, b, 2414). Bestimmt wurde die Verbrennungswärme (Verbrennung zu Kohlensäuregas und flüssigem Wasser) von

Allyldimethylcarbinol	(flüssig)	$C_6H_{12}O$	= 914.0 Cal.
Allyldipropylcarbinol	(flüssig)	$C_{10}H_{20}O$	= 1545.0 -
Menthol	(fest)	$C_{10}H_{20}O$	= 1509.2 -
Diallylmethylcarbinol	(flüssig)	$C_8H_{14}O$	= 1201.4 -
Valeraldehyd	(flüssig)	$C_5H_{10}O$	= 744.3 -

Der letztere Körper ist aus dem entsprechenden Gährungsalkohol dargestellt. — Hr. Louguinine vergleicht diese und die früher von ihm (*Compt. rend.* 91, 297) gefundenen Zahlen untereinander, indem er die homologen Reihen durch Interpolation ergänzt. Unter den Schlüssen zu denen er kommt, möge hervorgehoben sein, dass bei der Bildung der Aldehyde aus ihren Elementen mehr Wärme frei wird, als bei der Bildung der isomeren Allylalkohole.

Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärme einiger Substanzen der Fettreihe von W. Louguinine (*Compt. rend.* 92, 525). Bestimmt wurde die Verbrennungswärme folgender Substanzen, die Verbrennungsprodukte im gewöhnlichen Zustande vorausgesetzt:

Capronsäure	(flüssig)	$C_6H_{12}O_2 = 830.2$ Cal.
Caprylalkohol	(flüssig, Sdp. 179.5°)	$C_8H_{18}O = 1262.1$ -
Trimethylcarbinol	(fest)	$C_4H_{10}O = 632.8$ -
Pinakon	(fest)	$C_6H_{14}O_2 = 897.7$ -

Diese Zahlen werden nach verschiedenen Richtungen mit andern früher gefundenen Werthen verglichen.

Horstmann.

Ueber die Rolle der Zeit bei der Bildung der Salze von Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2], 35, 228). Verfasser glaubt hervorheben zu müssen, dass nach allen bekannten Versuchen die Reaktionen, bei welchen Salze sich bilden oder zersetzt werden, mit wenigen Ausnahmen, sich in unmerklich kurzer Zeit vollziehen.

Horstmann.

Untersuchungen über die Ameisensäureäther von Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 92, 669). Nach einem Exkurs über die Beobachtungsfehler in den Verbrennungswärmen organischer Verbindungen werden einige Bestimmungen mitgeteilt, die in Berthelot's calorimetrischer Bombe ausgeführt sind. Die Resultate, welche man mit diesem Apparat, durch Verpuffung im geschlossenen Raum, gewinnt, sollen nach der Verfasser Ansicht eine viel grössere Genauigkeit besitzen, als sie durch gewöhnliche Verbrennung zu erreichen sei. Die Beobachtungen beziehen sich auf das Methylformiat und Aethylformiat. Ausser der Verbrennungswärme wurde auch die Dampfwärme, Lösungswärme und spec. Wärme bestimmt. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

	Methylformiat $C_2H_4O_2 = 60$	Aethylformiat $C_3H_6O_2 = 74$
Verbrennungswärme der gasfreien Körper bei const. Vol.	238.2 Cal.	387.1 Cal.
Dampfwärme	6.91 -	7.43 -
Lösungswärme	1.13 -	2.1 -
Specif. Wärme (pro Mol.gew.)	0.0310 -	0.0377 -

Ausserdem findet sich von neuen Bestimmungen in der Mittheilung die Verdampfungswärme (4.77 Cal.) und die Molekularwärme (0.0254 Cal.) der Ameisensäure. — Aus diesen und andern bekannten Daten wird berechnet, dass bei der Umwandlung des Methylformiates in die isomere Essigsäure 32.4 Cal. frei werden würden und dass die Bildung der beiden Aether aus Ameisensäure und dem betreffenden Alkohol bei dem Methylformiat 8.2 Cal. und bei dem Aethylformiat 13.9 Cal. absorhirt. Diese Zahlen beziehen sich auf den flüssigen Zustand der betheiligten Körper, können aber mit Hilfe obiger Daten auf den gasförmigen oder gelösten Zustand umgerechnet werden. Die Verbrennungswärmen von Favre und Silbermann ergeben für die Bildung der Ameisensäureäther aus den Alkoholen und Ameisensäure eine Wärmeentwicklung, statt einer Wärmeabsorption wie bei an-

deren Säuren. Die Vermuthung, dass diese Ausnahme auf einem Beobachtungsfehler beruhe, hat die vorliegende Arbeit angeregt.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des Diallyls, einiger Chlorsubstitutionsprodukte und des Aldehyds von Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 92, 769 — 775). Die in der Mittheilung enthaltenen Verbrennungswärmen sind sämmtlich in der calorimetrischen Bombe bestimmt. Bei der Verpuffung chlorhaltiger Körper bildet sich dabei zum Theil freies Chlor, zum Theil Chlorwasserstoff, welcher sich in dem vorhandenen Wasser löst. Die erhaltenen Zahlen sind nach der Verfasser Angabe so corrigirt, dass sie die Verbrennungswärme angeben unter der Voraussetzung, dass alles Chlor in verdünnte Salzsäure übergeht. — Die Verbrennungswärme des Diallyls $C_6H_{10} = 82$ (gasförmig bei const. Volum) fand sich = 902.3 Cal. Dessen Bildungswärme berechnen die Verfasser daraus = + 4.7 Cal. (C als Diamant). Durch Verlust von $2H_2$ geht dasselbe in Dipropargyl über, wobei 87.5 Cal. gebunden werden. Dieselbe Wasserstoffmenge würde ganz andere, in der Regel kleinere, Wärmemengen entwickeln, wenn man sie an andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe angelagert denkt. Ferner wird gefunden für:

	Methylenchlorid $C_2H_2Cl_2$	Aethylidenchlorid $C_2H_4Cl_4$
Specifische (Molekular-) Wärme	0.0232 Cal.	0.0312 Cal.
Dampfwärme	6.40 -	6.63 -
Verbrennungswärme (gasförmig, const. Vol.)	141.7 -	302.0 -
Bildungswärme (flüssig, C als Dia- mant)	37.6 -	40.5 -

Die Verfasser schliessen durch Vergleichung mit früher erhaltenen Daten, dass die Wärmeentwicklung bei der Substitution von Chlor gegen Wasserstoff, die an sich ziemlich beträchtlich ist, abnimmt mit steigendem Chlorgehalte der substituirten Verbindung. — Die Verbrennungswärme des Aethylaldehyds fand sich (gasförmig, const. Volum) = 274.6 Cal., woraus die Bildungswärme des flüssigen Körpers sich zu 56.5 Cal. (C als Diamant) berechnet. Die Wärmeentwicklung beim Uebergang in Essigsäure hat Berthelot früher bestimmt (*Ann. chim. phys.* [5], IX, 174). Man kann daher die Verbrennungswärme der Essigsäure berechnen. Sie findet sich für die flüssige Säure zu 199.4 Cal., statt 210.3 nach Favre und Silbermann. — Für das Methylal (Méthylal diméthylque) $C_3H_8O_2$ beobachteten die Verfasser: Verbrennungswärme (gasförmig, const. Volum) 439.6 Cal., Molekularwärme 0.0396 Cal., Lösungswärme + 3.2 Cal., Verdampfungswärme 6.83 Cal., Bildungswärme der flüssigen Verbindung (C als Diamant) 124.1 Cal.

Horstmann.

Spectroskopische Untersuchungen von G. L. Ciamician (*Monatshefte für Chem.* 1, 631—663). Von der sehr ausgedehnten Abhandlung über die Spectra der Elemente C, Si, B, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, O, S, Se, Te, Cl, Br, J, P, As, Sb mögen an dieser Stelle nur die gegen Schluss der Abhandlung zusammengefassten Resultate erwähnt werden. Der Kohlenstoff hat, wie die Elemente im Allgemeinen, zwei Spectren. Von Kohlenstoffverbindungen besitzen nur Cyan, Kohlenoxyd und Acetylen eigene Spectren. Die Spectren zweiter Ordnung des Kohlenstoffs, Bors, Siliciums und Aluminiums sind unter einander homolog. Die Spectren des Kohlenstoffs und des Magnesiums sind einander homolog, andererseits ist die brechbarere Hälfte der unter einander homologen Spectren des Bariums, Strontiums und Calciums dem Magnesiumspectrum homolog. Die Spectren der Sauerstoffgruppe (O, S, Se, Te) sind unter einander homolog; dagegen sind die Spectren der Halogene nur in ihrem minder brechbaren Theile mit dem Fluorspectrum, ebenso die Spectren von P, As, Sb nur in ihrem rothen Theile mit dem Stickstoffspectrum zu vergleichen. Die Spectren von Si, Al, Ca, Sr, Ba sind in ihrem minder brechbaren Theil, dagegen die von Cl, Br, J, P, As, Sb in ihrem brechbaren Theil dem entsprechenden Theil des Sauerstoffspectrums homolog. — Auf den rein speculativen Theil der Abhandlung über die Art der Zusammensetzung der Elementaratome muss verwiesen werden.

Planer.

Ueber den kritischen Punkt, von W. Ramsay (*Royal soc.* 31, 194—205). Verfasser hat das Verhalten von Benzol und Aether, sowie eines Gemenges der beiden bei hohem Drucke und weit über dem Siedepunkte gelegenen Temperaturen untersucht. Die kritische Temperatur für Aether ist 195.5° C., für Benzol 291.7 , für das Gemenge von beiden 240.7 . Durch seine Versuchsergebnisse, bezüglich deren Details auf die Originalarbeit verwiesen werden muss, sieht sich der Verfasser zu dem Schlusse gedrängt, dass die Annahme eines besonderen Aggregatzustandes beim kritischen Punkte nicht berechtigt sei; es könne ein Körper über dem kritischen Punkte ganz aus Gas bestehen, wenn ein genügendes Volumen gegeben ist, auch ganz im flüssigen Zustande, wenn das Volumen hinreichend verringert ist, oder bei einem intermediären Volumen aus einer Mischung von Gas und Flüssigkeit. Die vom Verfasser aufgestellte Theorie des gasförmigen tropfbar flüssigen Aggregatzustandes ist im Original nachzusehen.

Schertel.

Anorganische Chemie.

Die Verbindungen einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien von J. M. van Bemmelen (*Journ. pr. Chem.* (2) 23, 324). Siehe diese Berichte XIII, 1466.

Die Vanadinsulfide von W. E. Kay (*Ann. Chem.* 207, 50—67) ist diese Berichte XIV, 247 mitgetheilt. Pinner.

Ueber Pentathionsäure von Toyokichi Takamatsu und Watson Smith (*Ann. Chem.* 207, 68—90) ist diese Berichte XIII, 1976 mitgetheilt. Pinner.

Beobachtungen über die Uebersalpetersäure von Berthelot (*Ann. chim. phys.* 22, 432). Siehe diese Berichte XIV, 358.

Ueber die synthetische Darstellung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff in Gegenwart von Platinschwamm von G. S. Johnson (*Chem. soc.* 1881, 1, 128). Ammoniak bildet sich, wenn ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff über zur Rothgluth erhitzten Platinschwamm streicht, und ebenso, wenn Stickstoff in der Kälte über Platinschwamm streicht, der mit Wasserstoff beladen ist. Die Menge beträgt mehrere Milligramm in der Stunde. Der Stickstoff muss zu diesem Versuch aus einer Lösung von Ammoniumnitrit oder von Kaliumnitrit und Salmiak entwickelt und mittels Eisensulfat von allen Oxyden befreit werden. Das letztere wird durch besondere Versuche mittels einer gewogenen Menge metallischen Kupfers festgestellt. Der Stickstoff, welcher durch Ueberleiten von Luft über glühendes Kupfer dargestellt wird, ist nicht im Stande Ammoniak zu bilden; ebensowenig der aus wässriger Lösung gewonnene, wenn er, bevor er mit dem Platin und Wasserstoff in Berührung kommt, auf die Temperatur der Rothgluth erhitzt wird. Es scheint demnach, dass der Stickstoff, ähnlich wie der Phosphor, in zwei Modificationen existirt, einer activen und einer inactiven, welche letztere durch Erhitzen entsteht. Schotten.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Kingzett über Wasserstoffsperoxyd (diese Berichte XIV, 248) von E. Schöne (*Chem. News* XLIII, 149). Verfasser leitet sowohl aus eigenen, als auch aus Kingzetts Experimenten ab, dass Jodkalium von Wasserstoffsperoxyd auch in neutraler Lösung unter Entwicklung von freiem Jod zersetzt wird. Er findet ferner, dass man, wenn man die Menge des Wasserstoffsperoxyds nach der Angabe von Kingzett in einer stark schwefelsauren Lösung bestimmen will, ein um das sechzehnfache zu hohes Resultat erhält. Schotten.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Chromchlorürs und des Chromoxydsulfats von H. Moissan (*Compt. rend.* 92, 792). Verfasser hat diese beiden, bereits von Peligot 1844 dargestellten Verbindungen einer erneuten Untersuchung unterworfen. Das Chromchlorür CrCl_2 wurde dargestellt durch Einwirkung von Salzsäure auf rothglühendes Chrom, wobei man es weiss und krystallisirt erhält, ferner durch Einwirkung von Salmiakdampf auf rothglühendes Chromchlorid, wobei man das Chromchlorür in weissen Blättchen von der

Form des Chlorids gewinnt. Da letztere Reaction erst bei einer Temperatur sich vollzieht, bei welcher das Glas erweicht, so bereitet man grössere Mengen des Chlorürs zweckmässig in einer tubulirten Porcellanretorte. Bei Luftabschluss löst es sich mit schön blauer Farbe in Wasser auf.

Das schwefelsaure Chromoxydul wurde aus dem Acetat bereitet. Nach der Methode von Debray wurde Chromchloridlösung durch Zink- und Salzsäure zu Chlorür reducirt, durch Zusatz einer concentrirten Natriumacetatlösung Chromoxydulacetat gefällt und das rothe Salz durch verdünnte Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt. Beim Abkühlen scheiden sich schön blaue, dem Magnesiumsulfat isomorphe Krystalle, $\text{CrSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, aus. Dieses Sulfat absorbirt mit grosser Energie Sauerstoff, so dass es, wenn man es mit der von seiner Darstellung herrührenden Essigsäure mehrere Tage in Berührung lässt, die Essigsäure reducirt und sich in Sesquioxyd verwandelt. Mit Stickoxyd färbt es sich braun, wie Eisenoxydulsalz. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird aus dem Chromoxydulacetat ein weisses Chromoxydulsulfat erzeugt, welches wasserärmer als das blaue Salz ist.

Pinner.

Ueber die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Ferrisalze im Lichte von J. M. Eder (*Monatsh. für Chem.* 1, 755—762). Verfasser hat gefunden, dass die Reducirbarkeit der organischen Eisenoxydsalze unter dem Einfluss des Lichts am grössten ist beim oxalsauren Eisenoxyd, am kleinsten beim citronensauren Eisenoxyd, entsprechend der Oxydirbarkeit der betreffenden organischen Säuren. Noch lichtempfindlicher wie oxalsaures Eisenoxyd ist eine Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure. Durch vergleichende Versuche wurde folgendes Verhältniss gefunden (in Anwendung kamen Lösungen mit 0.75 pCt. Eisen):

Eisenchlorid + Oxalsäure	100 pCt.
Oxalsaures Eisenoxyd	89 -
Oxalsaures Eisenoxyd-Ammonium . . .	80 -
Oxalsaures Eisenoxyd-Kalium	78 -
Weinsaures Eisenoxyd	80 -
Weinsaures Eisenoxyd-Ammonium . . .	80 -
Citronensaures Eisenoxyd-Ammonium .	15 -
Eisenchlorid + Citronensäure	19 -
Eisenchlorid + Weinsäure	25 -

Pinner.

Organische Chemie.

Endprodukt der Einwirkung von Brom auf Malonsäure: Bromoform, von E. Bourgoin (*Ann. chim. phys.* 22, 298). Siehe *diese Berichte* XIII, 1985.

Ueber die Bestandtheile der Kaffeefrucht, von Boussingault (*Ann. chim. phys.* 22, 289). Siehe *diese Berichte* XIV, 117.

Ueber die Bildung des Chloroforms aus Alkohol und Chlorcalcium: Gleichung für die Reaction unter Berücksichtigung des dabei freiwerdenden Sauerstoffs, von A. Béchamp (*Ann. chim. phys.* 22, 347—353). Siehe *diese Berichte* XIII, 2421.

Ueber isomere Xylidine, von E. Wroblewsky (*Ann. Chem.* 207, 91—101) ist bereits vom Verfasser in *diesen Berichten* X, 1248 und XII, 1226 mitgetheilt. Pinner.

Ueber die Azoderivate des Toluols, von J. Barsilowsky (*Ann. Chem.* 207, 102—119) ist in *diesen Berichten* VI, 1209; VIII, 695; X, 2098; XI, 2153 mitgetheilt. Pinner.

Studium über Caffein und Theobromin, von Rich. Maly und Fr. Hinteregger (*Monatsh. für Chem.* 2, 87—97 und 126—138). Die Abhandlungen sind von den Verfassern in *diesen Berichten* selbst mitgetheilt (XIV, 723 und 893). Pinner.

Gummilack von Arizona und Aetherisches Oel vom California-Bay-Baum, von J. M. Stillmann (*Amer. chem. Journ.* 1880, 34—41). Siehe *diese Berichte* XIII, 754 und 629.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Toluol und einige seiner Derivate, von C. Lor. Jackson (*Amer. chem. Journ.* 1880, 1). Siehe *diese Berichte* XIII, 1215.

Ueber eine neue Synthese des Saligenins, von W. H. Greene (*Amer. chem. Journ.* 1880, 135). Siehe *diese Berichte* XIII, 135.

Ueber die Zersetzung von Alkoholen u. s. w. durch Zinkchlorid bei hohen Temperaturen, von J. A. Le Bel und W. H. Greene (*Amer. chem. Journ.* 1880, 20—27). Siehe *diese Berichte* XII, 372 und 2262.

Ueber einige Derivate des Toluols und der Toluidine, von R. Nevile und A. Winther (*Chem. soc.* 1881, I, 84—87). Siehe *diese Berichte* XIV, 417.

Ueber die Stellung, welche die Nitrogruppe bei Nitrirung der Dibromtoluole einnimmt, von R. Nevile und A. Winther (*Chem. soc.* 1881, 83—84). Siehe *diese Berichte* XIII, 417.

Meine Betheiligung an der Entwicklung der theoretischen Chemie I, von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* (2) 23, 305—324).

Nachtrag zu der Mittheilung über eine durch Oxydation von Eiweiss erhaltene unkrystallisirbare Säure, von Ernst

Brücke (*Monatsh. für Chem.* 2, 122). Verfasser bespricht weitere Versuche zur Isolirung der in *diesen Berichten* XIV, 689 erwähnten Säure.

Pinner.

Ueber die Phosphoplatinverbindungen von E. Pomey (*Compt. rend.* 92, 794). Von Schützenberger sind Verbindungen von Platinchlorür mit Phosphorchlorür und Phosphorigsäureäther, letztere $P(OC_2H_5)_3 \cdot PtCl_2$ und $[P(OC_2H_5)_3]_2 \cdot PtCl_2$, Phosphoplatinigsäureäther genannt, dargestellt worden. Auf diese Verbindungen liess Verfasser Phosphorpentachlorid einwirken und erhielt die von Schützenberger beschriebene Verbindung $P(OC_2H_5)_3 \cdot PtCl_2$. Setzt man Brom zu der Lösung des Aethers $P(C_2H_5O)_3 \cdot PtCl_2$ in Kohlenstofftetrachlorid, so entsteht sofort ein rother krystallinischer Niederschlag $P(C_2H_5O)_3 \cdot PtCl_2Br_2$. Mit Chlor giebt der Aether einen gelben Niederschlag $P(C_2H_5O)_3 \cdot PtCl_4$. Auch der zweite Aether $[P(C_2H_5O)_3]_2 \cdot PtCl_2$ vereinigt sich mit Chlor und Brom.

Pinner.

Ueber die Producte der Einwirkung von Chlorammonium auf Glycerin, von A. Etard (*Compt. rend.* 92, 795). Verfasser hat bereits früher angezeigt, dass durch Einwirkung von Salmiak auf Glycerin bei höherer Temperatur eine Base entsteht. Er hat jetzt diese Base, welche er Glycolin nennt, näher untersucht. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_{10}N_2$. Das Chlorhydrat, $C_6H_{10}N_2 \cdot HCl$, bildet sehr leicht in Wasser und Weingeist lösliche, aus Nadeln bestehende Warzen, die Jodmethylverbindung, $C_6H_{10}N_2 \cdot CH_3J$, im Wasser und Weingeist äusserst lösliche citronengelbe Nadeln. Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung auf die Base. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen lediglich Kohlensäure und Blausäure. Ausser der Base entstehen bei der Reaction nicht isolirbare Säuren und ein bei ca. 175° siedendes chlorhaltiges Product.

Pinner.

Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze, von J. M. Eder und E. Valenta (*Monatsh. für Chem.* 1, 763—776). Durch mehrtägige Digestion von Oxalsäurelösung mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrate (bei Lichtabschluss) bildet sich eine Lösung von normalem Ferrioxalat, $Fe_2(C_2O_4)_3$. Das Salz krystallisirt nicht, ist im Wasser leicht löslich, wird durch Zusatz von sehr viel Alkohol aus seiner wässrigen Lösung in öligen Tropfen gefällt und wird schon durch Erhitzen auf 100° unter Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul zersetzt. Nicht überschüssiges Ammoniumoxalat bringt in Eisenoxydsalzen namentlich nach Zusatz von Alkohol, einen rothbraunen Niederschlag hervor, der durch Waschen mit starkem Weingeist gereinigt und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot Fe_2(OH)_6 + 4H_2O$ besitzt. Wasser entzieht diesem Salz Oxalsäure und erzeugt gelbbraunes überbasisches Salz $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 9Fe_2(OH)_6$. Vermischt man Eisenchlorid- oder Ferri-

oxalatlösung mit so viel Kaliumoxalat, dass die Farbe grün wird, so erhält man das bekannte Doppelsalz, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, das an der Luft verwittert und bei 100° wasserfrei wird. Bei 230° beginnt es sich zu zersetzen. Es löst sich bei 0° in 21.37 Th., bei 8° in 20.91 Th., bei 17° in 14.97 Th., bei 50° in 2.76 Th., bei 100° in 0.85 Th. Wasser, wird durch Kochen mit Wasser (bei Lichtabschluss) nicht verändert, durch Alkohol aus wässriger Lösung gefällt und giebt mit gelbem Blutlaugensalz einen blauen, sofort mit blauer Farbe sich wieder lösenden Niederschlag. Mit nicht überschüssigem Ferrioxalat versetzt, giebt es eine bräunliche Lösung, die beim vorsichtigen Verdunsten grosse olivenbraune Krystalle des Salzes, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, absetzt. Dasselbe zersetzt sich beim Abdampfen seiner Lösung in das grüne Salz und in Ferrioxalat, löst sich bei 21° in 1.09 Theilen Wasser, wird durch Alkohol gefällt und verwittert an warmer Luft.

Ferrinatriumoxalat, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$, am besten durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in saurem Natriumoxalat zu erhalten, bildet grosse, smaragdgrüne, luftbeständige Krystalle, die bei 100° $8\text{H}_2\text{O}$ verlieren, den Rest bei 200° und unter Zersetzung. (Von Bussy sind $6\text{H}_2\text{O}$, von Graham $10\text{H}_2\text{O}$, von Rammelsberg $9\text{H}_2\text{O}$ angegeben.) Spec. Gew. 1.9731 bei 17.5° . Es löst sich bei 0° in 3.08 Th., bei 17° in 1.69 Th., bei 50° in 1.18 Th., bei 100° in 0.55 Th. Wasser. Ein sehr leicht lösliches olivenbraunes Salz scheint ebenfalls zu existiren.

Ferriammoniumoxalat, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, wie das Kalium- oder Natriumsalz dargestellt, bildet hellgrüne, luftbeständige Krystalle. (Nach Bussy soll es wasserfrei sein, nach Rammelsberg $6\text{H}_2\text{O}$ enthalten.) Es verliert bei 100° $6\text{H}_2\text{O}$, zersetzt sich bei $160-170^\circ$, hat das spec. Gew. 1.7785 bei 17.5° und löst sich bei 0° in 2.34 Th., bei 17° in 2.10 Th., bei 35° in 0.92 Th., bei 45° in 0.82 Th., bei 55° in 0.56 Th., bei 100° in 0.29 Th. Wasser.

Ferroxalat ist auch im feuchten Zustande licht- und luftbeständig, oxydirt sich aber mit Alkali oxalat befeuchtet äusserst rasch. Es löst sich bei 15° in ca. 5000 Theilen Wasser, dagegen schon in 29 Theilen einer 14procentigen Ferrioxalatlösung.

Ferrokali oxalat, $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Kochen von Ferroxalat mit Kaliumoxalat im Kohlensäurestrom und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, glänzenden, durchsichtigen, goldgelben Krystallen ab. In feuchtem Zustande oxydirt es sich sehr leicht, durch Wasser wird es zum Theil in seine Componenten zerlegt.

Ferriammoniumoxalat, $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, bildet kleine, glänzende, goldgelbe Krystalle und verhält sich wie das Kaliumsalz. Das Natriumdoppelsalz konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden.

Ueber einige Umwandlungsproducte der Rufgallussäure und das sogenannte Oxychinon, von Jos. Schreder (*Monatsh. für Chem.* 1, 431—441). Verfasser hat die von Malin (*Ann. Chem.* 141, 345) ausgeführte Untersuchung über die Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat auf Rufgallussäure wiederholt. Malin hatte hierbei einen nach seinen Analysen als $C_6H_4O_3$, Oxychinon, zusammengesetzten Körper erhalten. Nach den Beobachtungen des Verfassers ist jedoch das vermeintliche Oxychinon eine nicht ganz in reinem Zustande dargestellte Verbindung, $C_{24}H_{18}O_{11}$, ein ätherartiges Derivat des Hexaoxydiphenyls gewesen, und es entstehen ausserdem noch Salicylsäure, Metoxybenzoëssäure, Oxyiso- und Oxyterephthalsäure. — 30 g Rufgallussäure werden nach und nach in die sechsfache Menge schmelzenden Kali's eingetragen und die Operation unterbrochen, wenn die anfangs lebhaft schäumende Masse einzusinken beginnt. Nach dem Ansäuern schüttelt man die Schmelze mit Aether aus und behandelt den Aetherrückstand mit kaltem Wasser, wobei die Verbindung, $C_{24}H_{18}O_{11}$, ungelöst bleibt und durch fractionirtes Fällen mit Bleiacetat, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Sie enthält $4H_2O$, liefert bei der Destillation über Zinkstaub in fast theoretischer Menge Diphenyl, wird durch Zink und Schwefelsäure nicht angegriffen, färbt sich bei 230° dunkelbraun, verkohlt ohne zu schmelzen, giebt mit Eisenchlorid eine dunkelkorbnblumenblaue, sehr empfindliche Farbenreaction und liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydrat und Jodmethyl auf 180° eine braune, firnissartige Masse, kein Cediret. — Die von der ungelösten Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$ erhaltene wässrige Lösung wurde mit wenig Bleiacetat versetzt, der schwarzgrüne Niederschlag entfernt und unter Zusatz von Ammoniak, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirte, mit Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag enthält die Oxyptalsäuren. Das Filtrat wurde mit ammoniakalischem Bleiacetat versetzt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat lässt sich durch Aether Salicylsäure ausschütteln, während im Destillationsrückstand bei 197° schmelzende Metoxybenzoëssäure bleibt. Der die Oxyptalsäuren enthaltende Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Baryumcarbonat gesättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, um braune, firnissartige Verunreinigungen zu entfernen, alsdann die Baryumsalze mit Schwefelsäure zerlegt, die Säuren mit Aether ausgeschüttelt und nach der Entfärbung mit Thierkohle durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von einander getrennt. Die Oxyisoptalsäure, $C_8H_6O_5$, welche in weitaus überwiegender Menge vorhanden ist, krystallisirt in feinen Nadelbüscheln, ist ziem-

lich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist, Aether, Benzol löslich, färbt sich mit Eisenchlorid schwach gelblich, schmilzt bei 287.5° und enthält lufttrocken $2\text{H}_2\text{O}$. Das Baryumsalz, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, bildet wetzsteinförmige mikroskopische Nadeln, das basische Kupfersalz, $(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5)_2\text{Cu}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, ist ein grüner, krystallinischer Niederschlag, der Aethyläther, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, bildet bei 104° schmelzende Prismen. Die Säure ist identisch mit der von Heine (*diese Berichte* XIII, 491) und von Lönnies (*diese Berichte* XIII, 703) beschriebenen γ -Oxyisophtalsäure. Die Oxyterephthalsäure ist ein im Wasser äusserst schwer lösliches Krystallpulver, färbt sich bei 310° dunkelbraun, ohne zu schmelzen, und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Farbenreaction. Sie ist identisch mit der aus Thymol erhaltenen und wahrscheinlich auch mit der von Heine (l. c.) durch längeres Schmelzen der γ -Oxyisophtalsäure mit Kaliumhydrat gewonnenen Säure.

Pinner.

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.
 IV. Verhalten des Knochenleims bei der trocknen Destillation von H. Weidel und G. L. Ciamician (*Monatsh. f. Chem.* 2, 279—297). Verfasser haben früher (*diese Berichte* XIII, 65) nachgewiesen, dass die im Knochenöl enthaltenen Säurenitrile ihre Entstehung der Einwirkung von Ammoniak auf Fette verdanken und jetzt die Produkte der trocknen Destillation fettfreien Knochenleims, (der besten Gelatinesorten des Handels) untersucht und dabei eine eigenthümliche Verbindung, das Pyrocoll, aufgefunden. Die trockne Destillation wurde mit je 200 g in eisernen, etwa $\frac{1}{4}$ L fassenden Retorten bei allmählich bis zur dunkeln Rothgluth gesteigerter Hitze ausgeführt. Hierbei entweichen anfangs Ammoniakdämpfe, dann destillirt eine wässrige, dann eine ölige Flüssigkeit, schliesslich eine dicke, braungelb gefärbte, zum Theil im Kühlrohr erstarrende Masse über; ausserdem treten in grossen Mengen Ammoniumcyanid und -carbonat und brennbare Gase auf. Die braungelbe Masse wird durch Digeriren mit kaltem Alkohol von theerigen Substanzen befreit, die ungelösten Krystalle (A) mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Wasser ohne alkalische Reaction abläuft, aus Eisessig umkrystallisirt, im Kohlensäurestrom sublimirt, dann aus vielem Chloroform unter Zusatz von Thierkohle, schliesslich aus Eisessig wiederholt umkrystallisirt. So erhält man eine aus grossen, dünnen, elastischen, fast farblosen Blättchen bestehende Krystallmasse, das Pyrocoll, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, welches unlöslich in Wasser, fast unlöslich in der Kälte in Weingeist, Aether, Benzol, Eisessig, verhältnissmässig leicht in der Hitze in Chloroform, in Alkohol, Xylol, besonders aber in Eisessig löslich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Farbenveränderung auf und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Es sublimirt bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen, im geschlossenen Röhrchen

schmilzt es bei 268—269°. Beim langsamen Verdunsten seiner eisessigsauren Lösung krystallisirt es in grösseren monosymmetrischen Tafeln ($a : b : c = 2.3602 : 1 : 0.9485$, Formen 100, 001, 110, $\bar{2}01$). Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer's und nach Sommaruga's Methode im Schwefeldampf ergab die für die Formel $C_{10}H_8N_2O_2$ passenden Zahlen. Durch längeres Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge löst sich das Pyrocoll auf und geht in die von Swanert beschriebene (*Ann. Chem.* 116, 274) Carbopyrrolsäure über. Die Carbopyrrolsäure, $C_5H_5NO_2$, aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Ausschütteln mit Aether getrennt, krystallisirt in farblosen monosymmetrischen Säulen ($a : b : c = 1.499 : 1 : 1.891$, Formen 100, 001, $\bar{2}01$, 110) und schmilzt im geschlossenen Röhrchen unter theilweiser Zersetzung bei 191.5°. Das Baryumsalz, $(C_5H_4NO_2)_2Ba$, bildet seidenglänzende, dünne, schwer benetzbare Blättchen, das Ammoniumsalz, $C_5H_4NO_2 \cdot NH_4$, weisse Krystallkrusten. Mit gesättigtem weingeistigem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, geht das Pyrocoll über in das Carbopyrrolamid, $C_5H_8N_2O$, welches aus Wasser in farblosen monosymmetrischen Tafeln krystallisirt ($a : b : c = 1.457 : 1 : 1.909$, Formen 001, 110, 201, $\bar{1}01$, $\bar{3}01$, $\bar{4}01$) und bei 172° schmilzt. Bei der Destillation über Zinkstaub giebt das Pyrocoll nur geringe Mengen von Pyrrol. Die Ausbeute an Pyrocoll beträgt ca. 0.5 pCt. vom Leim. — Die oben erwähnten öligen Destillationsprodukte des Leims wurden vom wässrigen Destillat getrennt, erst mit 3procentiger Salzsäure, dann mit Kalilauge, welches eine Spur Phenol aufnimmt, geschüttelt und fraktionirt. Der um 130° siedende Antheil besteht aus Pyrrol (Siedep. 127°). Aus dem bei 140—150° siedenden Produkt konnte Homopyrrol, C_5H_7N , aus der Fraktion 160—170° Dimethylpyrrol isolirt werden. Die höher siedenden Antheile bestehen, wie aus ihrer Reaktion gegen einen Holzspahn, aus verschiedenen Analysen und Dampfdichtebestimmungen hervorgeht, wahrscheinlich aus weiteren Homologen des Pyrrols, ihre Menge war jedoch für eine sorgfältige Trennung der einzelnen Individuen zu gering. Ausser den Pyrrolen sind in geringer Menge in diesen Oelen aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. — Das wässrige Destillat enthält ausser grossen Mengen von Ammoniak Methylamin, bei 71—74° siedendes Butylamin und eine bei 210—225° siedende Base. — Nur bei der Destillation von Leim, nicht aber von Albumin, Casein und Kleber entsteht Pyrocoll, so dass dadurch das Glutin sich scharf von den Eiweisskörpern scheidet.

Pinner.

Ueber die durch Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat gewonnenen Basen von C. G. Williams (*Chem. News* 43, 145). Mit Rücksicht auf die Publicationen von Oechsner de Coninck

(diese Berichte XIII, 1996 und XIV, 682) macht der Verfasser geltend, dass er vor längerer Zeit (*Royal soc.* 1864) das aus dem Thieröl und das vom Cinchonin stammende Lutidin einer vergleichenden Untersuchung unterzogen und die beiden als nur isomer miteinander gefunden habe. Das Parvolin hat der Verfasser im Jahre 1854 entdeckt (siehe *Chem. societ.* Juli, 1854).

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Chinolin von C. G. Williams (*Chem. News* 43, 145). Das Chinolin, über dessen Polymerisation bei der Behandlung mit Natrium der Verfasser schon (*Chem. News* 37, 85) eine kurze Mittheilung gemacht hat, wurde durch Abscheiden aus dem krystallisirten Chromat gereinigt. Kocht man Chinolin mit Natrium, versetzt dann die Flüssigkeit mit Salzsäure, filtrirt und lässt einige Zeit stehen, so scheiden sich brillant rothe Krystalle von salzsaurem Dichinolin, $C_{18}H_{14}N_2 \cdot HCl$, aus. Fällt man die Mutterlaugen partiell mit Platinchlorid, so fallen zuerst Salze, deren Platingehalt den Formeln $2(C_{18}H_{14}N_2) \cdot HCl \cdot PtCl_4$ und $2(C_{18}H_{14}N_2) \cdot PtCl_4$ entspricht. Die folgenden Fällungen enthalten mehr Platin. Ein Platinsalz von constanter Zusammensetzung wird aber auch nicht erhalten, wenn man eine Lösung des krystallisirten salzsauren Dichinolins mit Platinchlorid fällt. Ein in heisser Lösung gefälltes Salz enthielt 24.54 pCt.; aus den Mutterlaugen schieden sich beim Abkühlen Nadeln aus, die 35.7 pCt. Platin enthielten. Die Formel $C_{18}H_{14}N_2 \cdot PtCl_4$ verlangt 33 pCt. — Behandelt man Chinolin in der Wärme mit Natriumamalgam, so geht ein kleiner Theil in Dichinolin über. Als der grössere, unverändert gebliebene Theil neuerdings mit Natriumamalgam behandelt wurde, ging die flüssige Base in eine feste, harzige über, deren Platinsalz 18.47 bis 24.55 pCt. Platin enthielt. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Schotten.

Vorläufige Notiz über die Synthese des Methylconiins und die Constitution des Coniins von A. Michael und C. Gundelach (*Americ. chem. Journ.* 1880, 171). Das Paraconiin, welches Schiff (diese Berichte III, 946 und V, 43) durch Erhitzen von normalem Butylaldehyd mit alkoholischem Ammoniak erhalten hat, stellten die Verfasser vortheilhafter aus normalem Butylidenchlorid dar. Die Base, welche sie durch Behandlung desselben Chlorids mit Methylamin gewonnen haben, halten sie für identisch mit dem nach der Ansicht von v. Planta und Kekulé (*Ann. Chem.* 89, 129) im Schierling neben Coniin vorkommenden Methylconiin. Sie hoffen durch Destillation des salzsauren Salzes im Salzsäurestrom zu dem Coniin zu gelangen. (Vergl. hierzu Hofmann, diese Berichte XIV, 705.)

Schotten.

Ueber Menthol oder Pfeffermünzcampher von M. Moriya (*Chem. soc.* 1881, I, 77). Ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Eisessig wirkt im geschlossenen Rohr bei etwa

120° auf Menthol, indem es zwei Atome Wasserstoff aboxydirt. Dieses einzige Reactionsproduct, $C_{10}H_{18}O$, ist ein bei 204—205° siedendes Oel. Dasselbe ist wahrscheinlich auch im Pfeffermünzöl enthalten und hält, wenn das letztere in eine Kältemischung gebracht wird, einen Theil des Menthols im flüssigen Zustand fest, während ein anderer Theil auskrystallisirt. Erhitzt man Menthol längere Zeit mit dem zwanzigfachen Volum rauchender Salpetersäure, so erhält man Krystalle von der Formel $(C_5H_8O_4)_2H_2O$. Der Schmelzpunkt 97° stimmt mit dem der normalen Brenzweinsäure; von dieser unterscheidet sich aber die neue Säure sowohl durch den Wassergehalt, als auch in ihren Salzen. Dasselbe Oxydationsproduct wird erhalten, wenn man das aus Menthol mittels Chlorzink gewonnene Menthen, $C_{10}H_{18}$, mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure behandelt. Wird das Menthol nur kurze Zeit mit dem fünffachen Volum rauchender Salpetersäure erwärmt, so entsteht ein Oel, welches wegen der Leichtigkeit, mit der es explodirt, nicht analysirt wurde, dessen Reductionsproduct (Siedep. gegen 190°) aber die Formel, $C_{10}H_{19}NH_2$, hat. Brom verwandelt das in Eisessig oder Chloroform gelöste Menthol in den Körper $C_{10}H_{19}Br$, ein Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt.

Schotten.

Ueber das Harz von *Leptandra Virginica* von J. U. Lloyd (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 370 und *Chem. soc.* 1881, II, 103). Verfasser glaubt, dass das Harz des Handels nicht das allein ist, welches aus dem alkoholischen Auszug durch Wasser gefällt wird. Kocht man die wässrige Lösung mit fünfprocentiger Schwefelsäure, bis zum Verschwinden des bitteren Geschmacks, so scheidet sich eine neue Menge Harz aus. Den anfangs in der wässrigen Lösung bleibenden Bitterstoff hält der Verfasser für ein Glycosid.

Schotten.

Ueber *Gloriosa superba* von C. J. H. Warden (*Pharm. J. Trans.* [3], 11, 495 und *Chem. soc.* 1881, II, 103). Die Wurzeln der vor dem Blühen gesammelten Pflanze, einer indischen aus der Familie der Liliaceen, zeigen beim Trocknen an der Luft und beim Befeuchten mit Alkali eine gelbe Farbe, die auf Zusatz von Säure verschwindet. Das wässrige Extract der frischen Wurzeln hat eine röthliche Farbe, bitteren Geschmack und stark saure Reaction; es reducirt Fehlingsche Lösung; es enthält Spuren von Gerbsäure; kaustische Alkalien schwärzen es. Das alkoholische Extract enthält zwei Harze und einen Bitterstoff, das Superbin. Giesst man das Extract in mit Essigsäure angesäuertes Wasser, so werden die Harze gefällt. Das Filtrat wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit Kalk behandelt, getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt das Superbin, ein heftiges Gift zurück; 0.047 g tödten eine ausgewachsene Katze.

Es ist vielleicht dasselbe Gift wie in *Scilla maritima*, die zu derselben Familie gehört. Die beiden Harze werden mittels Benzol getrennt. Das α -Harz ist fast unlöslich in Benzol; die letzten Spuren werden von dem β -Harz getrennt, indem der nach dem Verdampfen des Benzols bleibende Rückstand mit Aether und Natriumcarbonat behandelt wird. Das α -Harz verbindet sich mit Alkali. Schotten.

Viburnum prunifolium von H. Allen (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 413 und *Chem. soc.* 1881, II, 104). Der alkoholische Auszug der Wurzeln enthält einen Farbstoff, der durch Bleiacetat ausgefällt wird, und ein braunes Harz von sehr bitterem Geschmack, wahrscheinlich ein Glycosid. Der ätherische Auszug liefert das Viburnin, welches Krämer aus *Viburnum Opulus* erhalten hat. Aus dem Rückstand lässt sich durch Wasser Oxalsäure, Malonsäure und Citronensäure ausziehen. In der Rinde wurde Valeriansäure nachgewiesen. Die Asche, welche ungefähr 9 pCt. beträgt, besteht aus Sulfaten und Chloriden des Calciums, Magnesiums, Kaliums und Eisens.

Schotten.

Eriodictyon californicum von W. C. Holzhauser (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 170 und *Chem. soc.* 1881, II, 105). Der alkoholische Auszug der Blätter enthält ein flüchtiges Oel von aromatischem Geruch und Geschmack, leichter als Wasser, und einen geruch- und geschmacklosen krystallisirten Körper, unlöslich in Benzol und kaltem Wasser, in heissem Wasser löslich und demselben saure Reaction ertheilend; ferner Tannin. In dem wässrigen Auszug wurde Gummi gefunden neben Tannin und einer braunen färbenden Substanz. Aus dem ätherischen Auszug fällt Wasser ein Harz, welches ein vegetabilisches Wachs, Kautschuk und ein sprödes Harz von bernsteingelber Farbe und aromatischem, schwach bitterem Geschmack enthält. In der ätherischen Lösung bleibt der oben erwähnte krystallisirte Körper.

Schotten.

Aralia spinosa von L. H. Holden (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 210 und *Chem. soc.* 1881; II, 105). Die Rinde von *Aralia spinosa*, der falschen Stachelesche, welche sich in ihren pharmacognostischen Eigenschaften von der von *Xanthoxylum* oder der wahren Stachelesche scharf unterscheidet, wurde mit Alkohol extrahirt. Der nach dem Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand wurde, nachdem er mittels Benzol von Fett und mittels Aether von Tannin und Harz befreit worden, in Wasser gelöst und mit Bleiacetat behandelt. Das letztere bewirkt einen Niederschlag, welcher ein Glycosid, das Araliin, mechanisch mitreisst. Dem Niederschlag durch Alkohol wieder entzogen erscheint es von gelblicher Farbe, löslich in verdünnter Essigsäure und Wasser, unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform, von neutraler Reaction. Es giebt keine Niederschläge mit Bleiacetat, Platinchlorid oder Quecksilberchlorid, überhaupt keine der für Alka-

löide charakteristischen Reactionen. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird es gebleicht, während der eigenthümliche Geruch der Pflanze hervortritt. Beim Kochen der verdünnten salzsauren Lösung fällt ein weisser, geschmack- und geruchloser Niederschlag, das Araliretin, während die Lösung Zucker enthält.

Schotten.

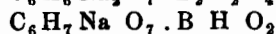
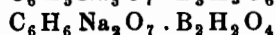
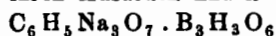
Eine Analyse von *Damiana* (*Turnera aphrodisiaca*) von A. B. Parsons (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 271 und *Chem. soc.* 1881, II, 106). Es wurden gefunden:

Wasser bei 115—125°	9.06
Asche	8.37
Chlorophyll, weiches Harz und flüchtiges Oel	8.06
Hartes braunes Harz	6.39
Zucker, Farbstoff und Extractivstoffe . . .	6.42
Tannin	3.46
Bitterstoff	7.08
Gummi	13.50
Stärke	6.15
Saure und alkalische Extracte	10.02
Albuminoide	14.88
Cellulose	5.03

Spuren von flüchtigen und nicht flüchtigen organischen Säuren, welche mit Eisenchlorid einen rothen Niederschlag geben.

Schotten.

Borocitrate von E. Scheibe (*Pharm. J. Trans.* [3] 11, 389 und *Chem. soc.* 1881, II, 88). Von Borocitraten existiren drei Arten, die in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



Verfasser hat ausser diesen die analogen Salze des Kaliums, Lithiums, Ammoniums und Magnesiums dargestellt. Von allen diesen ist nur das Diborocitrat des Kaliums gut krystallisirt. Die Borocitrate, zumal die Diborocitrate, dienen als Heilmittel bei Nierenkrankheiten und Blasensteinen; sie übertreffen das benzoësaure Lithium um das Doppelte an Lösungsfähigkeit für Urate und Phosphate. Sehr bald nach dem Genuss derselben ist Borsäure theils im freien, theils im gebundenen Zustand im Harn nachzuweisen. Nach Schwartz (*Sitzungsber. der Dorpater Naturf.-Ges.* 1879, 204) wirken die Magnesiumborocitrate stark antiseptisch.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Dextrin aus Traubenzucker von F. Musculus und Arthur Meyer (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 122—126). Siehe diese Berichte XIV, 850.

Ueber saure Harnsäure von F. Röhm ann (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 94—121). Während nach Voit und Hofmann eine saure Harnsäure überhaupt nicht existierte, hatte Neubauer sehr häufig eine saure Harnsäure constatiren können. Verfasser beobachtete in einer Reihe von Fällen, dass sowohl normaler Harn als der Harn von verschiedenen Kranken beim Stehen an der Luft allmählich die alkalische Reaction annahm, ohne dass zu irgend einer Zeit vorher eine Zunahme der Acidität erkennbar war. Dagegen trat in einzelnen Fällen eine vorübergehende Zunahme der Acidität des Harns unzweifelhaft ein. In zwei Fällen liess sich das Auftreten der sauren Harnsäure auf einen Gehalt des Harns an Alkohol zurückführen. In diabetischem Harn ist die Zunahme der sauren Reaction beim Stehen des Harns meist sehr deutlich. Auch im normalen Harn kann die saure Gärung durch einen geringen Zuckergehalt ($\frac{1}{4}$ pCt. und weniger) hervorgerufen werden. — Eine Zunahme der sauren Reaction im Harn konnte auch entstehen durch Spaltung von Aethersäuren; es zeigte sich indessen, dass die Menge der Aetherschwefelsäuren im Harn auch nach mehreren Wochen nicht merkbar abnimmt. Die Aetherschwefelsäuren wurden nur dann zerlegt, wenn der Harn mit Fäulnisfermenten längere Zeit in den Brütöfen gestellt wurde; leichter erfolgte diese Zerlegung, wenn der Harn zugleich mit Wasser verdünnt wurde. Etwas leichter als die Aetherschwefelsäuren wird die Glycerinphosphorsäure, welche nach Sotnitschewsky (*diese Berichte* XIII, 1143) in ganz geringen Mengen im Harn vorkommt, durch die Fäulnis gespalten. — In einer weiteren Versuchsreihe wurde in fortlaufenden Bestimmungen ausser der Acidität zugleich die Menge des Ammoniaks im Harn ermittelt. Dabei ergab sich, dass in keinem Falle, so lange der Harn saure Reaction zeigte, die Zunahme des Ammoniaks so bedeutend war, dass durch dieselbe eine gleichzeitige, wenn auch geringere Bildung von Säure verdeckt werden konnte. In der Regel stieg der Ammoniakgehalt mit der abnehmenden Acidität. In einem Falle nahm die saure Reaction sehr bedeutend zu, während gleichzeitig ein geringeres Anwachsen des Ammoniakgehaltes des Harns beobachtet wurde. In zwei Fällen zeigte sich am 3. und 4. Tage vorübergehend auch eine Abnahme des Ammoniaks im Harn. Die letztere kann durch die Bildung von Sedimenten von harnsaurem Ammon, das sich nach Bence Jones auch aus saurem Harn ausscheidet, bedingt sein, andererseits auf einer durch die Fermentation

vermittelten Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure beruben. Diese letztere Erwägung führte zu weiteren Versuchen über das Verhalten der salpetrigen Säure im Harn, deren regelmässiges Auftreten in faulendem Harn Schönbein zuerst beobachtet hatte. Nach Schönbein entsteht die salpetrige Säure aus geringen Mengen von Salpetersäure, die in jedem menschlichen Harn aus der Nahrung stammend, vorkommt. Schönbein konnte die Salpetersäure im menschlichen Harn nicht direct nachweisen, sondern erst nach Behandlung desselben mit Ozon. Da durch diese Behandlung salpetrige oder Salpetersäure aus Ammoniak gebildet werden könnte, versuchte Verfasser die Salpetersäure direct nachzuweisen. Beim Erhitzen von menschlichem Harn mit Salzsäure und Eisenchlorür, nach dem von Schulze zur Bestimmung der Salpetersäure angegebenen Verfahren wurde in der Regel eine kleine Menge Stickoxyd erhalten, das sowohl von Salpetersäure als auch von salpetriger Säure im Harn abstammen kann. Im frischen menschlichen Harn sind auch geringe Mengen von salpetriger Säure nicht direct nachweisbar. Setzt man zu frischem Harn kleine Mengen von Salpeter, so bildet sich bei der Fäulniss desselben eine reichlichere Menge von salpetriger Säure als in demselben Harn ohne Salpeterzusatz. Nach vorläufigen Versuchen scheint die Menge der bei der Fäulniss im Harn auftretenden salpetrigen Säure zuweilen grösser zu sein, als der von Anfang an in demselben enthaltenen Salpetersäure entsprechen würde.

Baumann.

Zur Lehre vom Pepton. III. Ueber das Schicksal des Peptons im Blute von Fr. Hofmeister (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 127—151). Plósz und Gycryyai (*Pflüger's Archiv* 10, 536) und Schmidt-Mühlheim (*diese Berichte* XIII, 934) hatten beobachtet, dass das in die Venen eines Thieres injicirte Pepton nach kurzer Zeit aus dem Blute vollständig verschwindet. Schmidt-Mühlheim hatte dabei geschlossen, dass das Pepton im Blute eine fast augenblickliche Umwandlung erfahre, durch welche es seine charakteristischen Reactionen einbüsse. Verfasser fand, dass nach Injection von relativ kleinen Mengen von Pepton in das Blut oder das Unterhautbindegewebe der grössere Theil des Peptons den Organismus unverändert durch die Nieren verlässt. Die Bestimmung des im Harn ausgeschiedenen Peptons geschah entweder auf colorimetrischem Wege mittelst der Färbung, welche alkalische Peptonlösung mit Kupfersulfat giebt, oder durch Circumpolarisation, wobei auf Grund übereinstimmender Versuche die spezifische Drehung des reinen Fibrinpeptons $(\alpha)_D = -63.5^\circ$ angenommen wurde. Die bezüglichen Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Nummer des Versuchs	Thierspecies	Injicirte Peptonmenge g	Davon sind im Harn wiedergefunden	
			g	pCt.
	Bei Injection in die Vene			
1	Kaninchen	0.318	0.267	84.0
2	-	0.636	0.520	82.0
			Im Mittel	83.0
	Bei subcutaner Injection			
3	Kaninchen	0.318	0.195	61.3
4	-	0.445	0.290	65.4
5	-	0.636	0.451	70.8
6	-	0.954	0.672	70.4
7	Hund	0.657	0.475	72.3
8	-	0.321	0.225	70.3
9	-	0.409	0.230	56.3
			Im Mittel	66.7

Schmidt-Mühlheim hatte bei seinen Versuchen (l. c.), bei welchen grössere Peptonmengen injicirt wurden, eine hochgradige Blutdrucksenkung mit völligem Stillstand der Harnsecretion beobachtet; so lange dieser Stillstand dauerte, konnte naturgemäss keine Ausscheidung der Peptone mit dem Harn statt haben; er hatte ferner in dem Harn seiner Versuchsthiere niemals Pepton angetroffen. Verfasser brachte nun Hunden grössere Peptonmengen durch die Venen bei, tödtete die Thiere durch Verbluten und bestimmte den Gehalt von Blut und Nieren zum Theil auch von anderen Organen an Pepton und fand in Uebereinstimmung mit Schmidt-Mühlheim, dass auch bei Stillstand der Harnsecretion das ins Blut gebrachte Pepton in demselben nach kurzer Frist (20—30 Minuten) nicht mehr nachgewiesen werden kann. Dagegen wurden in den Nieren der Versuchsthiere noch 4—14 pCt. der injicirten Peptonmenge wiedergefunden. In zwei anderen Versuchen wurde der nach Wiedereintritt der Nierenthätigkeit entleerte Harn auf Pepton untersucht. Von 4.68 bzw. 3.16 g Pepton, dessen Lösung in die Cruralvene injicirt wurde, erschienen im Harn im Ganzen 32.2 bzw. 21.1 pCt. wieder; es wird also nach Injection kleinerer Peptonmengen in das Blut relativ mehr Pepton im Harn wieder ausgeschieden, als nach Injection grösserer Mengen von Pepton. Nach Verfasser beruht diese Erscheinung darauf, dass bei der Harnsecretionsstockung, welche nach Injection grösserer Peptonmengen erfolgt, ein erheblicher Theil des Peptons nicht in die Niere, sondern nach anderer Seite austritt und unter Bedingungen gelangt,

welche ein Zurücktreten desselben ins Blut und damit in den Harn unmöglich machen oder doch sehr verlangsamten; das in der Niere angesammelte Pepton wird bei wieder eintretender Secretion mit dem Harn wieder ausgeschieden.

Baumann.

Beiträge zur Kenntniss des Chlorophylls von Rob. Sachsse (*Chem. Centralbl.* 1881, 169—175 und 185—191). Alle Hypothesen über den Zusammenhang des Chlorophylls mit dem Ernährungsprocess der Pflanze haben sich bis jetzt als unzulänglich und namentlich der experimentellen Prüfung wenig zugänglich erwiesen. Der Verfasser machte daher die neue Annahme, dass das Chlorophyll das erste Produkt der Kohlensäurereduktion in der Pflanze sei, welches fortwährend in Fette und Kohlehydrate zerfällt und aufs neue wieder gebildet wird. Da er glaubte annehmen zu dürfen, dass dieser weitere Zerfall ebenfalls ein Reduktionsprocess sei, so liess er Natrium auf eine alkoholgesättigte Lösung von Chlorophyll in Benzin (aus Petroleum) einwirken. Diese Lösung war aus den frischen Blättern von *Primula elatior* und *Allium ursinum* durch Ausziehen derselben (nach dem Töden in kochendem Wasser) mit Spiritus und endlich Benzin gewonnen worden. Nach Vereinigung beider Auszüge geht das Blattgrün vorzüglich in das Benzin, während die gelben Farbstoffe zumeist im Alkohol gelöst bleiben. Die so erhaltene Benzinslösung wurde mit Natrium behandelt, wodurch im Zeitraum von 8—14 Tagen ein voluminöser Niederschlag entsteht, während die Flüssigkeit immer mehr eine goldgelbe Farbe annimmt. Zuweilen bleibt sie grün, dann kann sie durch Einleiten von Kohlensäure von dem gelöst gebliebenen grünen Farbstoff befreit werden. Der entstandene dunkelgrüne Niederschlag ist in Alkohol mit den optischen Eigenschaften des Chlorophylls löslich. In Wasser ist er ebenfalls löslich, zeigt aber minder starke Fluorescenz. Durch Zusatz von Metallsalzen oder Säuren fällt aus der Lösung in Wasser ein Niederschlag, während ein kohlehydratartiger, doch wasserstoffreicherer Körper gelöst bleibt. Dieselbe Zersetzung findet schon durch Einleiten von Kohlensäure statt. Ausser dem niederfallenden grünen Farbstoff, Phyllocyanin, und dem kohlehydratartigen Körper werden durch Zersetzung der Lösung mittelst Salzsäure noch 2 Substanzen, welche den das Chlorophyll begleitenden gelben Farbstoffen ähneln, und ein Fett gebildet. Der Verfasser ist der Ansicht, dass hier wirklich eine Zersetzung und nicht die Trennung der Bestandtheile eines Gemenges vorliegt¹⁾. Das aus wässriger Lösung durch Salzsäure gefällte

¹⁾ Dem Leser erscheint es, als wenn mindestens für das Fett die Annahme grössere Wahrscheinlichkeit hat, dass dasselbe bereits den Blättern durch Benzin entzogen wurde. In letzteres musste vorhandenes Fett jedenfalls übergehen, durch das gebildete Natriumalkoholat konnte es verseift werden und in den durch Säure entstehenden Niederschlag musste die vorhandene Fettsäure übergehen.

Phyllocyanin löst sich ziemlich schwierig in Petroleumbenzin, lässt sich durch dieses daher, wiewohl unter bedeutendem Verlust, von Fett befreien und stellt nach so stattgehabter Reinigung eine dunkelgrüne, zu Pulver zerreibliche Masse dar, welche von Wasser schwer benetzt wird. Es lässt sich durch heissen Alkohol in einen darin leicht löslichen, einen darin unlöslichen und einen aus dem heiss bereiteten Auszug beim Erkalten niederfallenden Theil spalten. Der in Alkohol unlösliche Antheil enthielt 67.77 pCt. C, 8.26 pCt. H und 5.76 pCt. N, der beim Erkalten sich ausscheidende Theil 69.49 pCt. N, 7.08 pCt. H und 8.38 pCt. N, der gelöst bleibende Theil 69.39 pCt. C, 7.07 pCt. H und 7.14 pCt. N. Durch Oxydation einer alkalischen Lösung von Phyllocyanin (welche Fraktion ist nicht gesagt) wurde Ammoniak, aus dem Mangansuperoxyd durch angesäuerten Alkohol ausziehende Palmitinsäure und mit Wasserdämpfen flüchtige Säuren, welche für ein Gemenge von Milchsäure und Essigsäure gehalten werden, gewonnen. Bromwasser verwandelt das Phyllocyanin in Ammoniak und gelbe, stickstofffreie Fettmassen. Hinsichtlich aller aus den Versuchsergebnissen gezogenen Schlüsse muss auf das Original verwiesen werden, welches überhaupt kaum ein erschöpfendes Referat gestattet.

Mylius.

Analytische Chemie.

Ueber Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in der Luft von A. Dupré und H. W. Hake (*Chem. societ.* 1881, 93). In einer früheren Arbeit haben die Verfasser eine Methode angegeben, nach welcher kleine Quantitäten von Kohle und Kohlensäure mit Vortheil bestimmt werden können. Im Wesentlichen bestand das Verfahren darin, dass eine bekannte Quantität der kohlehaltigen Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt wurde, das Kohlendioxyd in Barytwasser geleitet und das gebildete Baryumcarbonat in Baryumsulfat verwandelt wurde. Das grosse Gewicht des Endprodukts gestattet sehr genaue Wägungen. Die Methode schien geeignet zur Bestimmung der Kohlensäure neben dem Kohlenstoff der flüchtigen und der suspendirten organischen Substanz der Luft. Hierbei wurde folgendermassen verfahren: Die durch Wolle oder Asbest filtrirte Luft wurde durch Metall oder besser Glasröhren von dem Versuchsort in das Laboratorium geführt und trat dort durch ein T-Rohr einerseits direkt in die Pettenkofer'sche mit Barytwasser gefüllte Absorptionsröhre, andererseits wurde sie zuerst durch eine Porzellanröhre mit rothglühendem Kupferoxyd und hierauf erst in eine Absorptionsröhre geleitet. Jede Absorptionsröhre war mit einem Messapparat verbunden, in welchem

die durchgehende Luft auf einen Cubikzoll genau gemessen werden konnte und jeder Messapparat wiederum mit einer Flasche, welche continuirlich durch eine Wasserpumpe ausgepumpt wurde. Der Luftstrom konnte leicht so regulirt werden, dass durch jede Absorptionsröhre in gleichen Zeiten nahezu gleiche Luftmengen durchgingen. Die Geschwindigkeit war 2—3 Liter in der Stunde. Aus der einen Absorptionsröhre erhält man den Kohlensäuregehalt der Luft, aus der andern den Kohlensäuregehalt der Luft plus der Kohlensäure, welche von dem Kohlenstoff flüchtiger organischer Verbindungen stammt. In einer Tabelle sind die Resultate einer Anzahl von Versuchen zusammengestellt. Aus ihnen erhellt, dass in der Luft von London eine kleine aber nach der angeführten Methode bestimmbare Menge von Kohlenstoff in der Form von flüchtigen organischen Verbindungen vorhanden ist (in 10000 ccm 0.001—0.0023). Diese Resultate sind zunächst wichtig für physiologische und sanitäre Untersuchungen. Die Methode gestattet die genaue Bestimmung der Kohlensäure in der Luft, in Kohlenminen etc. wie durch andere Versuche dargethan ist, ebenso der in der Luft suspendirten organischen Substanz, wenn die Luft durch eine mit Asbest und Kupferoxyd gefüllte Röhre filtrirt und die in der Röhre zurückbleibende organische Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt wird. Diese Versuche haben die Verfasser jedoch noch nicht ausgeführt. Die von Boussingault (*Compt. rend.* 1, 87) und Verner (s. *Berz. Jahresber.* 1835, 22—46) gefundenen Zahlen sind nach den Versuchen der Verfasser zu hoch. Ebenso bedürfen die Pettenkofer'schen Zahlen (1863 Ueber die Respiration, *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* 2, 1—70) einer Berichtigung. will.

Ueber die Bestimmung von Stickstoff durch Verbrennung einschliesslich der Nitroverbindungen von J. Ruffle (*Chem. societ.* 1874, 87). Der Verfasser empfiehlt folgende Modifikation der Will-Varrentrapp'schen Stickstoff-Bestimmung. Etwa 1—1.5 g der zu analysirenden Substanz werden mit 1.5 g einer Mischung von Schwefelblumen und fein gepulverter Holzkohle in gleichen Theilen vermengt. 160 g Natriumhydrat werden in 160 Theilen heissem Wasser gelöst und in die heisse Lösung werden 56 g gepulvertes reines Calciumoxyd eingetragen. Dieser Natronkalk wird sorgfältig getrocknet und gepulvert. 21 g von krystallisirtem unterschwefligsauren Natron ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) werden fein zerstoßen und mit 18 g des Natronkalks innig gemischt. Etwa 5 g dieser Mischung werden in die Verbrennungsröhre gebracht, hierauf 30 g derselben, welche mit der Substanz innig zusammengerieben sind, und zuletzt der Rest der Mischung. Obenauf werden noch 18 g gewöhnlichen Natronkalkes geschichtet. Wenn man eine Röhre von 22 Zoll Länge und $\frac{3}{8}$ Zoll innerem Diameter anwendet, so bleibt nach dem Aufsetzen eines leichten Asbestpropfes noch ein freier Raum von 8 Zoll. In der Entfernung von 4 Zoll vom

Rande soll die erste Flamme angezündet und dann die Verbrennung in der gewöhnlichen Weise ausgeführt werden. Nach dieser Methode lassen sich auch Oxyde des Stickstoffs enthaltende Körper (Nitroprussidnatrium, Silbernitrat, Pikrinsäure, Salpeter) mit gutem Resultat analysiren. In etwas abgeänderter Weise muss bei der Analyse von künstlichem Dünger verfahren werden. Man erhält hier nach der beschriebenen Methode zu niedrige Zahlen offenbar, weil einzelne Theilchen des stickstoffhaltigen Körpers von dem beigemengten Calciumsulfat so eingehüllt sind, dass dadurch die direkte Berührung mit der Natronkalkmischung verhindert wird. Man vermeidet dies, wenn man, mit Rücksicht auf die Löslichkeit des Calciumsulfats in einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, in der Art verfährt, dass man etwas von der künstlichen Düngermasse mit demselben Gewicht von Krystallen von unterschwefligsaurem Natron gut zusammenreibt, ein Theil dieser Masse auf einem Uhrglas abwägt und diese im Wasserbad einige Stunden erwärmt, dann wieder wiegt, um den Verlust zu bestimmen, pulvert und 3—4 g des Pulvers mit der oben angegebenen Mischung verbrennt. Zur Reinigung der Röhre nach dem Erkalten wird empfohlen, nach der Verbrennung in dieselbe einen glühenden Eisenstab einzuführen und nach dem Erkalten in die so gebildete Rinne heisses Wasser einzugiessen. wiii.

Ueber die Wirkung eines Kupferzinklelements auf Nitrats und die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser von M. W. Williams (*Chem. soc.* 1881, 110—111). Im Wesentlichen bereits enthalten in *diesen Berichten* XIV.

Ueber die Bestimmung der Albuminoide in Heu und Rauhfutter von H. P. Armsby (*Amer. chem. Journ.* 2, 82). Bei Vergleichung der verschiedenen Methoden der Fällung der Eiweisskörper hat sich gezeigt, dass wenigstens bei der Analyse von Heu dieselben vollständig durch Kochen mit Wasser gefällt werden und dass diese Methode der Anwendung besonderer Fällungsmittel vorzuziehen ist. Für andere Futterstoffe scheint dies Verfahren nicht zweckmässig. wiii.

Nachweis von Salzsäure durch Schwefelsäure und saures chromsaures Kali von H. W. Wiley (*Amer. chem. Journ.* 2, 48).

Statt die Destillation in einer Retorte vorzunehmen hängt der Verfasser ein kleineres Becherglas, in welches er etwas Eis bringt in ein grösseres, in welchem die Reaktion vollzogen wird. Die Chlorchromsäure verdichtet sich am Boden des kleineren Becherglases und lässt sich hier mit Chlorbaryum in essigsaurer Lösung oder indem ein Tropfen mit concentrirter Schwefelsäure und einem Strychninkrystall in Berührung gebracht wird, nachweisen. Bromverbindungen stören die Reaktion nicht, während Jodide häufig hinderlich sind. wiii.

Ueber eine Modifikation von Böttgers Zuckerprobe von W. L. Dudley (*Amer. chem. Journ.* 2, 47). Das basische Wismuthnitrat wird in möglichst wenig reiner Salpetersäure gelöst, die gleiche Menge Essigsäure zugesetzt und auf das 8—10 fache verdünnt. Die auf Zucker zu prüfende Lösung wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und hierzu 1—2 Tropfen der Wismuthlösung gegeben. Hierauf wird kurze Zeit gekocht. Bei sehr kleinen Zuckermengen bildet sich der graue oder schwarze Niederschlag erst nach einiger Zeit. Etwa vorhandenes Eiweiss muss vor der Prüfung auf Zucker abgeschieden werden.

will.

Ein neues Reagens für Gallussäure von demselben (*Amer. chem. Journ.* 2, 48). Eine ammoniakalische Lösung von Ammonpikrat erzeugt in einer wässrigen Gallussäure-Lösung eine rothe Farbe, welche in wenig Sekunden in ein schönes Grün übergeht. Pyrogallussäure und Gerbsäure geben eine rothe Färbung, welche sich nicht weiter verändert.

will.

Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas durch Verbrennung in Sauerstoff von W. G. Mixer (*Amer. chem. Journ.* 2, 244). Eine etwa 10 Liter haltende, mit Sauerstoff gefüllte Flasche, welche so aufgestellt ist, dass sie gut gekühlt werden kann, ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht eine gekrümmte Röhre, in deren Biegung sich ein paar Tropfen Wasser befinden, welche als Sperrflüssigkeit dienen, durch die andre lässt sich eine mit einer Platinspitze versehene Röhre einsetzen, durch welche ein gemessenes Gasvolum, nachdem es entzündet ist, in die Flasche eingeführt wird. Bei guter Kühlung treten nur im Anfang einige Gasblasen durch die Sperrflüssigkeit aus. Wenn die Flamme dunkler brennt, als sie in Luft brennen würde, unterbricht man den Process, spült die Flasche mit destillirtem Wasser aus, setzt etwas Bromwasser zu und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Das Leuchtgas erfordert zur Verbrennung etwa das anderthalbfache Volum Sauerstoff.

will.

Synthese von Wasser als Vorlesungsexperiment von W. G. Mixer (*Amer. chem. Journ.* 2, 246). In einen grossen umgekehrten Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen einerseits ein gewöhnliches Knallgasgebläse, andererseits eine mit kaltem Wasser umgebene Kühlröhre eingeführt, durch welche letztere das gebildete Wasser abfließt. Der Apparat liefert in einer Minute 1 ccm Wasser. (Siehe auch *diese Berichte* II, 244; IX, 1627b; X, 180a; XII, 1122).

will.

Ueber die Bestimmung von Stickstoff von S. W. Johnson und E. H. Jenkins (*Amer. chem. Journ.* 1880, 27—34). Enthält die Beschreibung der volumetrischen Stickstoffbestimmung nach den bekannten Methoden.

Mylius.

Die electrolytische Bestimmung des Cadmiums von Edg. F. Smith (*Amer. chem. Journ.* 1880, 41). Der Verfasser hat nach der bereits angegebenen Methode (*diese Berichte* XI, 2048) weitere Bestimmungen von Cadmium mit guten Resultaten ausgeführt. Er zieht jetzt eine Lösung des Sulfats der essigsäuren Lösung vor. Kupfer und Cadmium lassen sich electrolytisch trennen, wenn man bei Gegenwart von freier Salpetersäure das Kupfer niederschlägt und das rückständige Cadmium entweder nach Umwandlung in Sulfat, oder in Cyanidlösung gewinnt. Die angeführten Beleganalysen zeigen befriedigende Resultate.

Mylius.

Ueber die colorimetrische Bestimmung des Morphins im Opium mit Hülfe von Jodsäure von E. Mylius (*Pharm. Centrbl.* 1881, 9, 97; 10, 105). Die zur Bestimmung des Morphins im Opium vorgeschlagenen gewichtsanalytischen Methoden, selbst die von Flückiger (*Pharm. Zig.* 1879, 57) publicirte, leiden an dem Uebelstande, dass ihre Ausführung sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, während von den beiden Verfahren, welche auf der Reduktion der Jodsäure durch Morphin beruhen, die eine (Neubauer, *Zeitschr. f. anal. Chemie* XI, 331) nicht genügend bearbeitet ist, die andere (Stein, *Arch. Pharm.* 198, 150) sehr unzuverlässige Resultate liefert. Verfasser hat nun, nachdem er durch Vorversuche die geeignetsten Bedingungen ermittelt hatte, unter welchen das aus der Jodsäure durch Morphin in Freiheit gesetzte Jod mit quantitativem Resultate ausgeschüttelt werden kann, folgenden Weg zur colorimetrischen Bestimmung des Morphingehaltes im Opium angegeben.

0.5 g Opiumpulver werden mit etwa 10 g Wasser in einem 50 ccm Kölbchen gekocht, mit 3 g Bleiessig versetzt, zu 50 ccm mit kaltem Wasser aufgefüllt, nach dem Umschütteln und etwa nothwendigen Erkalten filtrirt und entweder das ganze Filtrat mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure gefällt oder ein aliquoter Theil desselben mit der entsprechenden Menge Säure versetzt¹⁾. Hierauf wird abermals filtrirt. (Das Filtrat muss absolut klar sein.) Zum Vergleich mit der so gewonnenen Opiumflüssigkeit stellt man eine Lösung von 0.1 g Morphin mit 3 g verdünnter Schwefelsäure in 100 ccm Wasser her. Die Jodsäure verwendet man zweckmässig als eine Lösung im gleichen Gewicht Wasser. Je 10 ccm dieser beiden Lösungen — des Opiumauszuges und der reinen Morphinlösung — werden in zwei Röhren (16 cm Länge und 1.5 cm lichter Weite) gebracht, welche bis 20 ccm in $\frac{1}{2}$ ccm getheilt sind und welche man vorher mit je fünf Tropfen der concentrirten Jodsäurelösung (oder 8—10 kg Kaliumjodat und zwei Tropfen concentrirter, dem Opiumauszug zuzusetzender

¹⁾ Die geringe Menge Säure bringt keinen wesentlichen Fehler in die Zusammensetzung der schon gemessenen Flüssigkeit.

Schwefelsäure) und 5 ccm rektificirten Schwefelkohlenstoff beschickt hat. Man schüttelt mit aufgesetzten Korken beide Röhren gleichzeitig 2—3 Minuten lang heftig (bei Anwendung von Kaliumjodat 3—4 Minuten) und vergleicht nach dem Absetzen des Schwefelkohlenstoffs — am besten nach 10 Minuten — die Färbungen des Schwefelkohlenstoffs. Erweisen sich dieselben als gleich, so enthält das Opium 10 pCt. Morphin; sind sie dagegen verschieden, so setzt man zu der stärker gefärbten Schwefelkohlenstofflösung, nachdem man sich überzeugt hat, dass das Rohr noch genau 15 ccm Flüssigkeit enthält, so viel Schwefelkohlenstoff hinzu, bis die Färbungen gleich geworden sind. Der nunmehrige Stand der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit (man bedient sich dieser zum Ablesen) giebt das Volum des hinzugesetzten Schwefelkohlenstoffs an und man kann mit Hilfe des Ansatzes $5:5+y=10:x$ den Procentgehalt des Opiums an Morphin berechnen. (x = Procentgehalt des Opiums, y das Volum des hinzugesetzten Schwefelkohlenstoffs.)

Weniger genau wird das Resultat, wenn man zur Herstellung der Farbgleichheit in das die schwächere Färbung aufweisende Rohr in kleinen Mengen so lange von der reinen Morphinlösung hinzufügt, bis Farbgleichheit entsteht. Der Ansatz für die Berechnung ist alsdann $10:10+y=10:x$, wobei y die zugesetzte Morphinmenge angiebt. (Bei einem Gehalt des Opiums an Morphin unter 10 pCt. würde statt $10:x$ $x:10$ zu setzen sein.)

Verfasser hat sein Verfahren auf die Bestimmung des Morphius in den Opiumtinkturen und in Pulvern und Gemengen ausgedehnt und geprüft.

Proskauer.

Die Praxis der Butteruntersuchung. Unter diesem Titel theilt G. Ambühl (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.* 1881, 7; *Pharm. Centr.* 13, 138—141) den Gang mit, welchen man bei der Butteruntersuchung einzuschlagen hat. Dieselbe hat die mikroskopische Prüfung, Bestimmung des Fettgehaltes und qualitative Prüfung des Rückstandes, Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100° C., Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Fettsäuren und Reactionen auf fremde Farbstoffe zu umfassen. Die Modifikationen, welche Verfasser bei den einzelnen Methoden in dieser Abhandlung angiebt, erstrecken sich:

1) Auf die Bestimmung des Butterfettes, wozu er einen dem Gerber'schen¹⁾ ähnlichen Aetherextraktionsapparat benutzt, bestehend aus einem weithalsigen Kölbchen, auf welchem ein nach oben verengter Trichter sitzt. In letzterem befindet sich ein mit Schreibsand fast angefülltes Filter, auf welches man die abgewogene Menge der zu untersuchenden Butter bringt. Zuerst wird der Trichter sammt der Butterprobe im Trockenschrank getrocknet, worauf derselbe auf

¹⁾ Diese Berichte IX, 656.

das mit Aether beschickte K6lbchen gesetzt wird. Die Extraktion, welche mit R6ckflussk6hler ausgef6hrt wird, dauert eine halbe Stunde.

Die Gesundheitscommission der Stadt St. Gallen fordert in frischer Butter einen Fettgehalt von mindestens 85 pCt.; gut ausgeknetete Butter ergibt bei obiger Behandlung meistens 87—91 pCt. Butterfett.

2) Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100° C. Dazu benutzt Verfasser die von K6nigs (*Corresp. d. Ver. anal. Chemiker* 1878, 3) angegebenen Wasserb6der mit nur unwesentlichen Ver6nderungen. Die Araeometer haben die Eintheilung von 0.855—0.870, d. h. 55—70 Buttergrade erhalten. Aechte Butter besitzt bei 100° das specifische Gewicht 0.867—0.868 (67—68 Buttergrade), Rindsfett 58.2, Schweinefett 60.6, Talg 59.5, R6b6l 60.6, Oliven6l 62.1, K6belschmalz 62.0 Grade.

Gemenge aus Butter (85 Thle.) und Rindsfett (15 Thle.) 65.4 Grade,
 - - - (70 -) - - - (30 -) 64.3 Grade.

3) Bestimmung der fl6chtigen S6uren nach Reichert¹⁾. Verfasser brauchte nach dieser Methode f6r 2.5 g 6chte Butter im Mittel 14.67 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge (h6chste Zahl 15.55, niedrigste 14.20 ccm); dagegen f6r Rindsfett 0.25, Schweinefett 0.20, Talg 0.25, R6b6l 0.15 ccm;

f6r Mischungen aus 85 Thln. Butter +15 Thln. Rindsfett 12.65 ccm
 (berechnet 12.61),

f6r Mischungen aus 70 Thln. Butter +30 Thln. Rindsfett 10.75 ccm
 $\frac{1}{10}$ Kali (berechnet 10.42).

Sogenannte 6sterreichische Alpenbutter	erforderte	9.95 ccm
K6belschmalz I		3.15 ccm
- II		3.20 ccm
- III		2.90 ccm
- IV		2.60 ccm

Proskauer.

Im Anschluss an obige Mittheilung von Amb6hl findet sich in der *Pharm. Centrh.* 18, 141 eine Notiz 6ber eine empirische Pr6fungsweise der Butter durch Bestimmung des Erstarrungspunktes der in Alkohol aufgel6sten Butter von M6nzel. 1.0 g reine ausgelassene Butter und 12.5 g absoluter Alkohol (spec. Gewicht 0.797) werden in ein passendes Reagirglas gewogen und darauf ein mit einer gutschlliessenden Vorrichtung versehenes Thermometer bis fast auf den Boden des Cylinders gebracht. Das Ganze stellt man in ein Gef6ss mit heissem Wasser, bis L6sung eingetreten ist, trocknet den Cylinder schnell ab und beobachtet die Temperatur bei der die Butter zu erstarren anf6ngt.

¹⁾ Diese Berichte XII, 129.

Reine, sogenannte Flössbutter erstarrt bei	34° C.
Reine Butter mit 10 pCt. Pferdefett erstarrt bei	37° -
- - - 20 - - - - -	40° -
- - - 30 - - - - -	44° -
Butter mit 10 pCt. Sebum tabulat. erstarrt bei	40° -
- - 20 - - - - -	43° -
- - 30 - - - - -	46° -
- - 10 - Adeps suillus erstarrt bei	38° -
- - 20 - - - - -	41° -
- - 30 - - - - -	43° -
Margarinbutter (aus Bornheim bei Frankfurt a. M.) erstarrt bei	56° -
Reine Butter mit 25 pCt. Margarinbutter erstarrt bei	40° -
- - - 50 - - - - -	48° -

Die Versuche sind im geheizten Zimmer von mittlerer Temperatur ausgeführt.

Proskauer.

Ein neues Reagens auf Glycerin von C. Barbsche (*Repert. anal. Chem.* 1881, 110). Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass eine Carbonsäurelösung 1:4000, welche durch Eisenchlorid blau gefärbt ist durch eine geringe Menge Glycerin entfärbt wird und empfiehlt dies zur Nachweisung und Bestimmung des letztern. Wie die Bestimmung ausgeführt werden soll ist nicht gesagt. Zur Beurtheilung des Werthes der Methode mag hinzugefügt werden, dass, wenn auch in minderm Grade, Zuckerlösung dieselbe Wirkung ausübt, Gummilösung und Honig aber die Entfärbung schon in geringerer Menge bewirken als Glycerin. Die Zahl der Körper, welche sich ähnlich verhalten, dürfte sich beim Suchen noch vermehren, da ein einfacher Versuch lehrt, dass jene Entfärbung einem dem Eisen-Carbonsäureviolett wohl complementären Gelbbraun zuzuschreiben ist, welches entsteht, wenn man eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung (1:2000) mit Gummi, Zucker, Glycerin oder Honig versetzt. *Mylius.*

207. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Ernest Solvay in Brüssel. Zersetzung von Chlorcalcium zur Darstellung von Chlorwasserstoff und Chlor (Engl. P. 838 vom 25. Februar 1880). Ein Mischung von Chlorcalcium und Thon wird mittelst Wasserdampf bzw. Luft in einer Art Cupolöfen zersetzt. Im unteren verengten Theil desselben, der von dem Feuer direkt bestrichen wird, sammelt sich das Material nach der Zersetzung. Hier tritt der Wasserdampf, bzw. die Luft ein, und eine vorherige Erhitzung derselben wird überflüssig. Das bei diesem Ver-