

## Referate.

### Allgemeine und Physikalische Chemie.

**Verdampfungswärme der wasserfreien Schwefelsäure** von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 35, 545). Siehe *diese Berichte* XIV, 1279.

**Bildungswärme der Schwefeloxyde** von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 35, 545). Siehe *diese Berichte* XIV, 1277.

**Ueber die Rolle, welche die Zeit bei der Bildung der Salze spielt**, von Berthelot (*Ann. chim. phys.* 22, 450). Siehe *diese Berichte* XIV, 1099.

**Beobachtungen über die Dichte des Joddampfes** von Berthelot (*Ann. chim. phys.* 22, 456—459). Siehe *diese Berichte* XIV, 1198.

**Ueber die Auflösung von Chlor in Wasser** von Berthelot (*Ann. chim. phys.* 22, 459—464). Siehe *diese Berichte* XIII, 1971.

**Ueber die Darstellung des Chlors** von Berthelot (*Ann. chim. phys.* 22, 464—472). Siehe *diese Berichte* XIII, 1972.

**Einwirkung der Salzsäure auf die Metallochloride** von A. Ditte (*Ann. chim. phys.* 22, 551—566). Siehe *diese Berichte* XIV, 504 und 673.

**Einwirkung der Salzsäure auf Bleichlorid** von A. Ditte (*Ann. chim. phys.* 22, 566—574). Siehe *diese Berichte* XIV, 991.

**Die Refraktionsäquivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen** von J. H. Gladstone (*Royal soc.* 31, 327—330). Bei Zugrundelegung der auf die Fraunhofer'sche Linie A bezogenen Brechungsexponenten leitet Gladstone aus früheren Beobachtungen organischer Substanzen (1869, 1870, 1877) folgende Werthe für die Refraktionsäquivalente  $P \frac{\mu_A - 1}{d}$  der Elemente ab:

Kohlenstoff hat drei Refraktionsäquivalente: 5.0—6.0—8.8, je nach der Art, in welcher die Atome verbunden sind. — Der Werth 5.0 tritt in Verbindungen mit 1 Atom Kohlenstoff auf, wenn dessen Valenzen durch andere Elemente gesättigt sind; er scheint auch etwas kleiner werden zu können. Derselbe Werth zeigt sich in den Verbindungen, deren Kohlenstoffatome durch eine oder zwei Valenzen miteinander vereinigt sind, wie es bei der Mehrzahl der organischen Substanzen der Fall ist. — Das Refraktionsäquivalent 6.0

erscheint, wenn ein Kohlenstoffatom durch 3 Anziehungseinheiten mit andern Kohlenstoffatomen verbunden ist. Es ergibt sich dies aus den Refraktionsäquivalenten des Benzols  $C_6H_6$  (43.7) und Styrols  $C_8H_8$  (57.8) unter der Annahme, dass das Refraktionsäquivalent des Wasserstoffs 1.3 beträgt. — Wenn endlich 1 Atom Kohlenstoff mit vier andern Kohlenstoffatomen vereinigt ist, so nimmt ein solches einen beträchtlich höheren Werth an. Zieht man z. B. von dem gefundenen Refraktionsäquivalent des Pyrens  $C_{16}H_{10} = 126.1$  zunächst den Betrag von 10 Atomen Wasserstoff  $= 10 \times 1.3$  ab, so hinterbleibt die Zahl 113.1 für die 16 Atome Kohlenstoff. Von diesen sind 10 mit dreifacher Bindung, also dem Refraktionsäquivalent 6.0 vorhanden, und 6 mit vierfacher. Für jedes dieser letztern berechnet sich der Werth 8.8. Naphtol  $C_{10}H_8O$  (79.5) giebt, wenn  $O = 2.9$  gesetzt wird, die Zahl 9.1 für die vierfach verbundenen Kohlenstoffatome.

Wasserstoff zeigt stets das Refraktionsäquivalent 1.3.

Sauerstoff besitzt, wie Brühl zuerst nachgewiesen hat, zwei verschiedene Refraktionsäquivalente, nämlich 3.35, wenn er mit 2 Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, und 2.76 im Hydroxyl oder bei der Bindung an 2 andere Atome. Indessen ergibt sich aus Wasser (5.9) die Zahl 3.3, und aus Methylalkohol (13.1), Aethylalkohol (20.8), Aethylenalkohol (23.7) und Glycerin (33.9) der Werth 2.9 bis 3.0.

Stickstoff hat zwei Refraktionsäquivalente, welche ungefähr 4.1 und 5.1 betragen. Das erste leitet sich aus dem Cyan und den Cyanmetallen ab, es scheint auch in organischen Cyaniden und Nitrilen aufzutreten. Der höhere Werth 5.1 folgt aus den Beobachtungen an organischen Basen und Amiden, wie Diäthylamin (39.4), Triäthylamin (54.6) und Formamid (17.4). Aus den Nitrosubstitutionsprodukten ergeben sich keine übereinstimmenden Zahlen für das Refraktionsäquivalent des Stickstoffs. (Vergl. die viel ausführlicheren Untersuchungen von Brühl *diese Berichte* XII, 2135; XIII, 1119, 1520.)

Landolt.

Ueber die Verbrennungs- und Bildungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffverbindungen von Berthelot (*Bull. soc. chim.* XXXV, 422). Die Mittheilung enthält eine Zusammenstellung der ersten Messungen mit der calorimetrischen Bombe, welche meist im vergangenen Jahre schon in einzelnen Artikeln (*Compt. rend.* 90, 1240; 91, 139, 188 (Beschreibung des Apparates), 256) publicirt sind. Wir theilen im Folgenden die angegebenen Verbrennungswärmen und Bildungswärmen mit. Dieselben sind auf constanten Druck reducirt und beziehen sich auf den Gaszustand der betreffenden Verbindungen. Bei den Chlorverbindungen entstand durch die Verbrennung Chlor-

wasserstoff, bei den Brom- und Jodverbindungen freies, gasförmiges Brom oder festes Jod (vergl. *diese Berichte* XIV, 1100).

		Verbrennungswärme der gasförmigen Verbindung	Bildungswärme (C als Diamant)
Wasserstoff . . .	H <sub>2</sub>	69.2 Cal.	—
Kohlenoxyd . . .	CO	68.3 -	+ 25.7
Sumpfgas . . .	CH <sub>4</sub>	213.5 -	+ 18.5
Dimethyl . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	389.3 -	+ 5.7
Acetylen . . .	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	315.7 -	— 61.1
Propylen . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	507.3 -	— 18.3
Propylwasserstoff .	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	553.5 -	+ 4.5
Allylen . . .	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	466.5 -	— 46.5
Benzol . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	776.0 -	— 18.2
Dipropargyl . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	583.6 -	— 82.8
Chlormethyl . . .	CH <sub>3</sub> Cl	156.5 -	+ 28.5
Brommethyl . . .	CH <sub>3</sub> Br	180.4 -	+ 17.1
Jodmethyl . . .	CH <sub>3</sub> J	188.7 -	+ 14.2
Methyläther . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	344.2 -	+ 50.8
Trimethylamin . . .	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	592.0 -	— 9.5
Chloräthyl . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	309.5 -	+ 38.5
Bromäthyl . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	329.5 -	+ 31.0
Jodäthyl . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	— -	+ 22.8
Aethylamin . . .	NH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	409.5 -	+ 19.8
Schwefelkohlenstoff	CS <sub>2</sub>	253.3 -	— 21.1
Cyan . . .	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	261.8 -	— 74.5
Cyanwasserstoff .	CNH	159.3 -	— 30.2

Horstmann.

Ueber die spezifische Wärme des Chlor-, Brom- und Jodgases von Karl Strecker (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XIII, 20). Verfasser bestimmte nach der Kundt'schen Methode die Schallgeschwindigkeit im Chlor-, Brom- und Jodgas, in derselben Weise wie dies Kundt und Warburg für den Quecksilberdampf gethan haben (*diese Berichte* VIII b, 947), und berechnete daraus die spezifische Wärme jener Gase nach bekannten Gleichungen. Er fand Folgendes:

	Verhältnisse der beiden spezifischen Wärmen	Spezifische Wärme		
		der Gewichtseinheit		der Volum- einheit
		Druck	bei constantem Volum	Volum
Chlor . .	1.823	0.1155	0.083731	0.2139
Brom . .	1.293	0.05504	0.04257	0.2358
Jod . . .	1.294	0.03489	0.02697	0.2350

Diese Resultate sind mit Regnault, welcher für Chlor und Brom die specifische Wärme im Gaszustand auf direktem Wege bestimmt hat, im Einklang. Es wird dadurch bestätigt, dass die drei untersuchten Gase sich hinsichtlich ihrer specifischen Wärme anders verhalten als andere zweiatomige Gase und es folgt daraus, dass in den Molekülen derselben die Atome anders mit einander in Wechselwirkung stehen müssen, als z. B. in Sauerstoff oder Kohlenoxyd u. s. w.

Horstmann.

**Thermochemische Untersuchungen von C. von Than** (*Ann. Phys. Chem.* XIII, 84). Verfasser hat seine früheren Versuche (*diese Berichte* Xa, 947) fortgesetzt, die darauf gerichtet sind, mit Hilfe des Bunsen'schen Eis calorimeters einige der wichtigsten Fundamentalwerthe der Calorimetrie möglichst genau zu messen. Die vorliegende Abhandlung beschreibt hauptsächlich eine Reihe von Verbesserungen der Methode. Die angeführten Messungen erstrecken sich ausschließlich auf die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von reinem Knallgas im geschlossenen Raume. Es fand sich, dass die Wärmemenge, welche unter solchen Umständen durch die Bildung von einem Molekulargewicht Wasser entwickelt wird, im Mittel mehrerer gut stimmender Versuche 838.550 Gewichtseinheiten Eis zu schmelzen vermag. Bei der Verbrennung unter constantem Druck, für welche die gewöhnlich angegebenen Zahlen gelten, kommt hierzu noch die durch die Arbeit des äusseren Drucks erzeugte Wärme, welche nach von Than's Berechnung 17.028 Gewichtseinheiten Eis zu schmelzen hinreicht. Die Verbrennungswärme bei constantem Druck bei 0° müsste nach obiger Zahl in der gewählten Einheit 855.578 sein. — Die Umrechnung dieser Zahlen in die gewöhnliche Einheit bringt eine Unsicherheit herein, weil über die wahre specifische Wärme des Wassers bekanntlich noch Zweifel herrschen. Setzt man mit dem Verfasser die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° gleich 1, und die latente Schmelzwärme des Wassers pro Gewichtseinheit gleich 0.07986 Cal., so erhält man aus obigen Zahlen:

Verbrennungswärme bei constantem Volum 66.967 Cal.

Druck 18.326 - 1)

Horstmann.

1) Um die Verbrennungswärme bei constantem Druck zu erhalten, addirt Verfasser zu dem bei constantem Volum gefundenen Werthe die aus der Arbeit des äusseren Drucks (durch Einströmen der atmosphärischen Luft in den durch die Verbrennung entstandenen leeren Raum) erzeugte Wärmemenge  $\frac{P \cdot V}{A}$ , und ausserdem noch die sogenannte latente Wärme des gebildeten Wasserdampfes. Da letztere ebenfalls nur von der Arbeit des äussern Drucks herrührt, so ist sie wohl schon in der ersten Correction inbegriffen und es scheint dem Ref., als ob dadurch die Verbrennungswärme bei constantem Druck um 6.914 Eiskalorien zu hoch berechnet sei.

**Chemische Affinitätsbestimmungen, IV. Abhandlung von W. Ostwald** (*Journ. pr. Chem.* 28, 517; vergl. über die früheren Abhandlungen *diese Berichte* XIV, 670). Verfasser hat jetzt ausführlich untersucht, welchen Einfluss Temperatur und Verdünnung auf das chemische Gleichgewicht ausüben, welches sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure auf die Oxalate von Calcium und Zink herstellt. Er findet, dass ausnahmslos durch Erhöhung der Temperatur die Menge des zersetzten Oxalates zunimmt und zwar für alle Combinationen der genannten Stoffe und für alle Concentrationen ziemlich in demselben Masse. — Der Einfluss der Verdünnung erweist sich mannichfaltiger. Bei den stärkeren der angewandten Concentrationen (1 Grammäquivalent in 0.2 bis 1 Liter) ändert sich meist die Menge des zersetzten Oxalates stark, aber in verschiedener Weise bei den verschiedenen Combinationen. Dieselbe nimmt ab am stärksten bei Chlorwasserstoffsäure-Zinkoxalat, schwächer bei Salpetersäure-Calciumoxalat und Chlorwasserstoffsäure-Calciumoxalat, bei letzterer Combination jedoch nur bei niedrigeren Temperaturen; sie nimmt dagegen zu bei Salpetersäure-Zinkoxalat und in höheren Temperaturen bei Chlorwasserstoffsäure-Calciumoxalat. Am einfachsten erscheint der Einfluss der Verdünnung bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf beide Oxalate, wo man wegen der möglichen Bildung saurer Salze am ersten Complicationen hätte erwarten können. Die Wirkung nimmt hier sehr nahe gleichmässig zu mit abnehmender Concentration für alle untersuchten Verdünnungen. — Bei den geringeren Concentrationen verhalten sich die verschiedenen Combinationen einander ähnlicher. Es scheint als ob bei allen sich schliesslich eine langsame Zunahme der Wirkung mit abnehmender Verdünnung einstelle. — Im Ganzen ist demnach der Einfluss der Verdünnung ziemlich verwickelt und zur Erklärung desselben glaubt Hr. Ostwald mindestens eine doppelte Wirksamkeit des Wassers herbeiziehen zu müssen: eine Abschwächung der Wirkungsfähigkeit der Säuren in Folge der Hydratbildung, und eine zersetzende Wirkung des Wassers selbst auf die Oxalate. — Die von Hrn. Ostwald beabsichtigte Anwendung derartiger Versuche zur Bestimmung der relativen Affinität der verschiedenen Säuren mit Hilfe des Guldberg-Waage'schen Gesetzes wird durch die gefundenen complicirten Verhältnisse zweifelhaft. Die Berechnung ergibt das Affinitätsverhältniss mit Temperatur und Verdünnung stark veränderlich. Hr. Ostwald glaubt aber aus einem Vergleich mit seinen früheren volumchemischen Versuchen (*diese Berichte* XI, 148) und J. Thomsen's thermochemischen Bestimmungen (*Pogg. Ann.* 140, 505) den Schluss ziehen zu dürfen, dass man bei genügend starken

Verdünnungen auf dem eingeschlagenen Wege zu dem wahren constanten Werthe der Affinitätsverhältnisse gelangen kann.

Horstmann.

**Untersuchungen über den Schwefelstickstoff** von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 92, 1307). Der krystallisirte Schwefelstickstoff hat das specifische Gewicht 2.22 bei 15°. Er explodirt durch Stoss oder beim Erhitzen gegen 207°, indem er sich glatt in Stickstoff und Schwefel zersetzt, wenn kein Sauerstoff zugegen ist. Dabei werden für NS = 46 g 32.2 Cal. frei. Bei der Bildung der Substanz aus den Elementen muss also die gleiche Wärmemenge gebunden werden. Die Explosivkraft ist bei einer Ladungsdichtigkeit von 0.2 nahezu gleich derjenigen des Knallquecksilbers.

Horstmann.

**Ueber Natrium- und Baryumcyanür** von Joannis (*Compt. rend.* 92, 1338). Verfasser hat die Lösungswärme der Cyanüre von Natrium und Barium in wasserfreiem und wasserhaltigem Zustande gemessen. Die Darstellung der untersuchten Verbindungen wird beschrieben. Es fand sich die Lösungswärme in 100 H<sub>2</sub>O bei 9° für NaCy — 0.50 Cal., für NaCy,  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O — 1.01 Cal., für NaCy, 2 H<sub>2</sub>O — 4.41. Das erste Hydrat, welches aus wässrigem Alkohol, welchem Wasser durch Kalk langsam entzogen wurde, auskrystallisirte, bildet sich somit unter kleinerer Wärmeentwicklung als das höhere Hydrat, bezogen auf gleiche Wassermenge. — Ferner fand sich die Lösungswärme in 200 H<sub>2</sub>O bei 6° für BaCy<sub>2</sub> + 1.78, für BaCy<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O — 2.10 und für BaCy<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O — 5.76 Cal. — Ausserdem wurde noch bestimmt die Neutralisationswärme



Horstmann.

**Ueber Volumänderungen einiger Metalle beim Schmelzen** von F. Nies und A. Winkelmann (*Pogg. Ann.* N. F. XIII, 73—83). Die Versuche wurden angestellt, indem eine grössere Menge des betreffenden Metalles, 6 — 10 kg, in einem passenden Gefässe eingeschmolzen, hierauf ein Theil ausgeschöpft, zum Erstarren gebracht und wieder in das Metallbad eingetragen und untergetaucht wurde. Wenn das Metallstück hierauf sich wieder zur Oberfläche der Flüssigkeit oder mit einzelnen Theilen darüber hinaushob, so galt dieses als Beweis, dass das Metall beim Schmelzen sein Volum verringere. Ein Versuch dieser Art wird von den Verfassern als Fundamentalversuch bezeichnet. Passend erscheinende Vorsicht war beobachtet, dass das eingetauchte Stück in seiner ganzen Masse die Temperatur des Metallbades angenommen hatte, sowie auch, dass die Temperatur des Metallbades selbst in den verschiedenen Stellen nahezu gleich war. — Zinn. Der Schmelzpunkt desselben wurde bei 226.5° C. gefunden. Es zeigte sehr deutlich die Erscheinung des Wiederauftauchens und Schwimmens. Das Verhältniss der Dichten des festen und flüssi-

gen Metalles,  $\frac{S}{s}$ , wurde bestimmt und zwischen 1.00697 und 1.007 gefunden. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Zinns ist sonach um nahezu 0.7 pCt. grösser als das des festen von gleicher Temperatur. — Blei. Die mit diesem Metalle angestellten Versuche ergaben aus Gründen, welche ausführlich erörtert werden, kein klares Resultat; doch glauben die Verfasser annehmen zu dürfen, dass das feste Metall specifisch leichter, als flüssiges von gleicher Temperatur sei. — Zink im flüssigen Zustande ist gleichfalls schwerer als festes von gleicher Temperatur, doch wird auch hier die Erscheinung weniger deutlich als beim Zinn, theils weil das Metall in der Nähe des Schmelzpunktes so brüchig wird, dass eingetragene grössere Stücke zerbröckeln, theils weil der Dichtenunterschied des festen und flüssigen Zinks sehr klein ist; der Werth  $\frac{S}{s}$  für Zink ist nach der ausgeführten Bestimmung grösser als 1.00180 und kleiner als 1.00235. — Wismut war schon lange bekannt als Körper, welcher beim Erstarren sich ausdehnt. Das Verhältniss  $\frac{S}{s}$  wurde grösser als 1.0310 und kleiner als 1.0497 ermittelt. — Cadmium wird beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand zuerst breiartig, so dass ein Glasstab darin aufrecht festgehalten wird; bei höherer Temperatur wird es dünnflüssig. Dieses Verhalten bereitete dem Versuche Schwierigkeiten, so dass die Erscheinungen nicht in erforderlicher Klarheit zu Tage traten; doch beobachteten die Verfasser, dass ein eingetauchtes Stück Cadmium Auftrieb erleide, und glauben sonach auch das Cadmium unter die beim Erstarren sich ausdehnenden Körper stellen zu dürfen. Das specifische Gewicht wurde bei 11.5° C. = 8.539, der Schmelzpunkt — calorimetrisch mittels einer Kugel von Kupfer unter Annahme der specifischen Wärme 0.094 für Kupfer und 0.057 für anhängendes Cadmium — in zwei Versuchen bei 326° C. und 307° C. gefunden. — Kugeln aus Antimon steigen in flüssigem Antimone nach jedesmaligem Untertauchen in die Höhe. Auch Antimonkugeln, welche einen Eisenkern enthielten und mit demselben das specifische Gewicht 6.81 besaßen, während für das benutzte Antimonmetall bei 15° C. das specifische Gewicht 6.750 gefunden worden war, stiegen nach dem Untertauchen im Antimonbade wieder auf. — Die Verfasser fanden in einer Fabrik Gelegenheit, auch Eisen, dessen Verhalten bereits zu vielfacher Diskussion Anlass gegeben hatte, sowie Kupfer dem Fundamentalversuche zu unterwerfen. Beide Metalle erwiesen sich im festen Zustande specifisch leichter als im flüssigen. Von beiden Metallen war dieses dem Fabrikpersonal bekannt gewesen. — Die Verfasser geben bei jedem Versuche die einschlägige Literatur mit kurzer Besprechung.

## Anorganische Chemie.

Ueber die Ursachen des Leuchtendwerdens der Flamme des Bunsen'schen Brenners in Folge des Erhitzens der Brenner-röhre von R. Blochmann (*Ann.* 207, 167—193). Die Thatsache, dass sowohl durch Luft wie durch indifferente Gase entleuchtete Gasflammen sofort leuchtend werden, wenn man das Gasgemisch vorher durch eine glühende Röhre leitet, welche sowohl von Wibel (*diese Berichte* VIII, 226) wie namentlich von Heumann (*diese Berichte* VIII, 745) Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen ist, hat Verfasser durch quantitative Versuche klar zu stellen gesucht. Zunächst macht Verfasser darauf aufmerksam, dass die von Wibel angegebene Ursache der Entleuchtung, Abkühlung der Flamme durch die Beimischung fremden Gases, nicht stichhaltig sein kann, weil die durch Luftbeimischung entleuchtete Flamme der Bunsen'schen Lampe erwiesenermassen heisser ist als die leuchtende Flamme. Daher sei vor Allem auseinander zu halten die durch Luft von der durch indifferente Gase entleuchteten Flamme. Nur die durch Luft entleuchtete Flamme hat Verfasser untersucht und gefunden, dass 1) die Mischung von Luft und Leuchtgas eine andere wird, wenn man das Gasgemisch durch eine glühende Röhre streichen lässt; (während nämlich das von ihm untersuchte Gas (in Königsberg) eben nicht leuchtend wurde, wenn die Zuglöcher der Bunsen'schen Lampe so weit geöffnet waren, dass auf 38.7 pCt. Gas 61.3 pCt. Luft kamen, bestand bei gleicher Stellung der Zuglöcher das Gasgemisch aus ca. 70 pCt. Gas und 30 pCt. Luft wenn das Brennerrohr erhitzt wurde); dass 2) natürlich innerhalb der glühenden Röhre eine partielle Verbrennung des Gases durch den Luftsauerstoff eintritt und daher das nun ausströmende Gas beim Anzünden mit Leuchtflamme brennt, weil das ihm beigemischte indifferente Gas nicht hinreicht, um die Leuchtkraft der Flamme aufzuheben. Zudem fand Verfasser, dass namentlich der Wasserstoff des Leuchtgases bei der partiellen Verbrennung oxydirt wird, in geringerem Masse die Kohlenwasserstoffe und daher eine grössere Menge indifferenter Gases erforderlich wäre, um die mit grösserer Leuchtkraft brennende Flamme zu entleuchten. Pinner.

Notiz über das Auftreten von salpetriger Säure beim Verdampfen von Wasser von R. Warington (*Chem. Soc.* 1881, I, 229). Wasser, welches der Luft ausgesetzt ist, absorbirt aus dieser meist schon binnen weniger Stunden nachweisbare Mengen von salpetriger Säure. Mittels der von Griess (*diese Berichte* XII, 427) angegebenen Reaktion — Ansäuern mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Zusatz von etwas Sulfanilsäure- und Naphtylaminlösung — lässt sich 1 Theil Stickstoff als salpetrige Säure noch in tausend Millionen-Theilen Wasser nachweisen. Schotten.



Ueber ein Bleikupfervanadat von Laurium von F. Pisani (*Compt. rend.* 92, 1292). Verfasser hat unter den im Laurium vorkommenden Mineralien ein in krystallinischen Krusten auf Quarz aufsitzendes grüneschwarzes Mineral aufgefunden, dessen Zusammensetzung war:  $Vd_2O_5 = 25.53$  pCt.,  $PbO = 50.75$  pCt.,  $CuO = 18.40$  pCt.,  $CaO = 1.53$  pCt.,  $H_2O = 4.25$  pCt. Da das Mineral mechanisch nicht vom Quarz zu trennen war, sondern durch Auflösen des Gemenges in verdünnter Salpetersäure analysirt werden musste, so glaubt Verfasser bei Berechnung der Zusammensetzung den Kalk und das Wasser als von der Gangart herrührend vernachlässigen zu können. Alsdann würde es etwa  $(PbO \cdot CuO)_3 \cdot Vd_2O_5$ , wie Eusynchit oder Tritochorit zusammengesetzt sein.

Pinner.

Ueber Silicomolybdate von F. Parmentier (*Compt. rend.* 92, 1234). Wie mit den Phosphaten und Arseniaten geben die molybdänsauren Alkalisalze mit den kieselsauren Alkalien bei Gegenwart freier Salpetersäure gelbe Niederschläge, die in Säuren leichter löslich sind. Verfasser, welcher diese Verbindungen eingehend untersuchen will, giebt vorläufig an, dass ihre allgemeine Formel  $2R_2O \cdot SiO_2 \cdot 13MoO_3 + nH_2O$  ist.

Pinner.

Ueber die Menge der in der Luft enthaltenen Kohlensäure von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* 92, 1229). Verfasser haben nach ihrer früher beschriebenen Methode eine grosse Anzahl von Bestimmungen des Kohlensäuregehaltes der Luft ausgeführt und zwar auf zwei Stationen, in Paris und auf dem Lande, fern von jedem Fabrikschornstein. In Paris schwankt der Kohlensäuregehalt zwischen 0.0288 und 0.0422 Vol. pCt. und zwar ist die Menge der Kohlensäure im grössten bei bedecktem und ruhigem, am kleinsten bei klarem und windigem Wetter und dann ungefähr ebenso gross wie auf dem Lande. Dort ist der Kohlensäuregehalt am Tage im Mittel 0.0285 (0.0270—0.0299), in der Nacht 0.03 Vol. pCt. In normaler Luft wechselt demnach der Kohlensäuregehalt nur innerhalb enger Grenzen, wie dies Reiset für die Luft am Meeresstrande nachgewiesen hat.

Pinner.

Ueber die Wirkung von salpetrigsaurem Kali auf Chlorammonium von D. Tommasi (*Chem. News* 43, 241). Während die beiden Salze sich beim Erwärmen ihrer Lösungen miteinander allgemach unter Entwicklung von Stickstoff zersetzen, so zerfällt eine trockne Mischung beider beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Explosion. Das gleiche findet statt, wenn man statt des Salmiaks schwefelsaures Ammoniak verwendet.

Mylius.

Ueber die Constitution des Ultramarin von H. Endemann (*Amer. Chem. Soc.* 1880, 381—387). Für die bekannten Ultramarinkörper werden Formeln gegeben, welche auf eine angenommene Vierwerthigkeit des Aluminiums gegründet sind.

Mylius.

Ueber die Dissociation der Ammoniaksalze bei gewöhnlicher Temperatur von D. Tommasi (*L'Orosi* 1881, 73—78, 109—116, 145—152). Tommasi digerirte bei gewöhnlicher Temperatur kohlen-sauren Baryt mit Lösungen von Ammoniumchlorid, wodurch Baryum in Lösung ging, welches bestimmt wurde. Die in Lösung gehende Menge Baryum erreichte in 24 Stunden ein Maximum, welches bei länger dauernder Digestion nicht mehr überschritten wurde. Temperaturdifferenzen von 12 bis 26° schon zeigten sich von sehr grossem Einfluss auf diese Zersetzung, indem bei höherer Temperatur mehr Carbonat zersetzt wurde. Bei gleicher Concentration der Chlorammonium-lösung wurde um so mehr Baryumcarbonat zersetzt, je grösser die Menge der Chlorammoniumlösung war; mit steigender Concentration der Lösung des Chlorammoniums bei gleicher Flüssigkeitsmenge steigt auch die Menge des gebildeten Chlorbaryums. Der Grad der Zer-setzung ist also wesentlich abhängig vom Verhältniss zwischen Baryum-carbonat und Chlorammonium. Durch Ammoniakzusatz zur Chlor-ammoniumlösung wird die Auflösung von Baryumcarbonat erschwert und endlich verhindert. — Die Fähigkeit der Chlorammoniumlösung, Baryumcarbonat zu zersetzen, wird dadurch erklärt, dass erstere einen Theil der Salzsäure und des Ammoniaks im unverbundenen Zustande enthält.

Mylius.

Ueber das Verhalten fein vertheilten Eisens gegen Stickstoff von Ira Remsen (*Americ. Chem. Journ.* 3, 134—138). Die Zuver-lässigkeit der Lassaigue'schen Reaction auf Stickstoff auch bei Gegenwart von Schwefel wird gegen O. Jacobsen (*diese Berichte* XII, 2316) aufrecht erhalten, dagegen die von Jacobsen empfohlene Abänderung: Mischen der Stickstoff und Schwefel enthaltenden Sub-stanz mit dem 4—5fachen Volum Eisenpulver als trügerisch ver-worfen. Verfasser hat nämlich bei Anwendung von Eisen, welches durch Wasserstoff reducirt war, auch bei stickstofffreien Körpern wie bei sorgfältig gereinigtem weinsaurem Kalinatron oder bei Zucker der mehrmals aus Alkohol krystallisirt war, deutlich das Auftreten von Berliner Blau beobachtet. In einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase wurde das weinsaure Kalinatron mit Eisenpulver und Natrium unter Durchleiten von trockenem Wasserstoffgas gelinde erwärmt um Wasser auszutreiben, sodann ein langsamer Strom Stickstoff durchge-führt und zugleich die Temperatur bis zur Glühhitze gesteigert. Nach-dem man dieses etwa 10 Minuten hatte andauern und sodann die Röhre abkühlen lassen, gab die Schmelze, in üblicher Weise behan-delt, einen sehr reichlichen Niederschlag von Berliner Blau. Die Fähigkeit des Eisens beim Schmelzen mit einem kohlenstoffhaltigen Körper und einem Alkalimetall Stickstoff zu absorbiren oder vielmehr die Bildung eines Cyanides zu vermitteln, ist an einen besonders aktiven Zustand gebunden, denn dasselbe Eisenpulver, welches nach

der  $\frac{2}{3}$  Reduktion mit Wasserstoff die Stickstoffreaktion gegeben hatte, versagte dieselbe, wenn es kurze Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war. Ebenso wenig trat die Reaktion ein bei einem Präparate, welches mehrere Jahre in der Sammlung gestanden hatte. Schertel.

**Experimentelle Grundlagen zur Theorie der Amalgamation** von C. Rammelsberg (*Berl. Acad. Ber.* 1881, 79—100). Verfasser hat die bisherigen Arbeiten über die Einwirkung der Kupferchloride auf Silbermineralien einer Revision unterworfen, wegen deren zahlreichen Details auf das Original verwiesen werden muss. Schertel.

### Organische Chemie.

**Ueber die Einwirkung von Natrium auf Chinolin** von C. G. Williams (*Royal soc.* 31, 536—541). Siehe *diese Berichte* XIV, 1110.

**Ueber die Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Pyrrols** von G. L. Ciamician und M. Dennstedt (*Gazz. chim.* 1881, 224—226). Siehe *diese Berichte* XIV, 1153.

**Ueber einige Verbindungen der Pyrrolreihe** von G. L. Ciamician (*Gazz. chim.* 1881, 226). Siehe *diese Berichte* XIV, 1053.

**Zur Constitution der Sulfhydantoine und Sulfurethane** von C. Liebermann (*Ann.* 207, 121—167). Die vom Verfasser in *diesen Berichten* (XII, 1588; XIII, 276, 682, 1575) mitgetheilten Untersuchungen sind in eine grössere Abhandlung zusammengefasst.

Pinner.

**Ueber Diphenylbasen** von G. Schultz (*Ann.* 207, 311—368). Der wesentliche Inhalt der vier Abhandlungen, von denen die erste hauptsächlich einen geschichtlichen Ueberblick enthält, die zweite mit H. Schmidt gemeinschaftlich publicirte vom „Benzidin“, die dritte mit H. Schmidt und H. Strasser gemeinschaftlich mitgetheilte vom „Diphenylin“ handelt, die vierte eine Zusammenstellung der in ihrer Constitution erkannten Diphenylderivate bildet, ist von dem Verfasser in *diesen Berichten* veröffentlicht worden.

Pinner.

**Ueber das Verhalten der Cinchomeronsäure beim Schmelzen** von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Ann.* 207, 219—228). Die von den Verfassern in *diesen Berichten* (XIII, 61) kurz beschriebenen durch längeres Schmelzen der Cinchomeronsäure  $C_7H_5NO_4$  unter Kohlensäureabspaltung entstehenden Pyridincarbonsäuren,  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure (= Pyrocincbomeronsäure) und Nicotinsäure, sind ausführlicher beschrieben worden. Zu erwähnen wäre nur noch, dass das Platinsalz der  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure nicht in asymmetrischen (vergl. Weidel und Herzig, *Monatsh. f. Chem.* 1, 1), sondern in monosymmetrischen Krystallen anschießt.

Pinner.

**Ueber das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze** von G. H. Schneider (*Ann.* 207, 257—287). Die Hauptresultate der ausführlichen Abhandlung, welche sich über die neutralen und sauren äpfelsauren Salze des Kaliums, Natriums, Lithiums und Ammoniums erstreckt, sind vom Verfasser in *diesen Berichten* 13, 620 mitgetheilt worden.

Pinner.

**Ueber die Constitution der Phosphonium- und Arsoniumverbindungen** von A. Michaelis und A. Link (*Ann.* 207, 193—219). Nach der von V. Meyer für substituirte Ammoniumsalze befolgten Methode haben die Verfasser durch Vergleichung der aus Diphenyläthylarsin und Jodmethyl, sowie aus Diphenylmethylarsin und Jodäthyl entstehenden Diphenylmethyläthylarsoniumjodide und der gefundenen Identität beider die Fünferwertigkeit des Arsens und in analoger Weise die Fünferwertigkeit des Phosphors zu erweisen gesucht. Das aus Diphenylarsenchlorür und Zinkäthyl dargestellte Diphenyläthylarsin (es siedet bei  $320^{\circ}$ ) verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu Diphenyläthylmethylarsoniumjodid  $(C_6H_5)_2 \cdot C_2H_5 \cdot CH_3J$ , welches aus schwach alkalischer Lösung in farblosen rhombischen Blättern krystallisirt, bei  $170^{\circ}$  schmilzt, bei  $15^{\circ}$  in 11 Theilen, bei  $19^{\circ}$  in 79 Theilen, bei  $100^{\circ}$  in 1.3 Theilen Wasser sich löst, intensiv bitter schmeckt, beim Erhitzen im Kohlensäurestrom in Jodäthyl und Diphenylmethylarsin sich spaltet und durch feuchtes Silberoxyd in das intensiv bitter schmeckende stark alkalische Hydrat übergeführt wird. Aus dem Hydrat wurde das Platindoppelsalz dargestellt, welches in rothen Nadeln krystallisirt, bei  $214^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt und bei  $15^{\circ}$  in ca. 3060 Theilen Wasser sich löst. In gleicher Weise wurde aus dem Hydrat das Pikrat gewonnen, welches aus Weingeist in gelben dünnen Nadeln krystallisirt, bei  $95^{\circ}$  schmilzt, in höherer Temperatur ohne Verpuffung sich zersetzt und bei  $18^{\circ}$  in ca. 1330 Th. Wasser sich löst. Das Diphenylmethylarsin (eine bei  $306^{\circ}$  siedende, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit) vereinigt sich bei Wasserbadtemperatur mit Jodäthyl zu einem mit dem beschriebenen völlig identischen Jodid, aus dem noch das Platindoppelsalz und das Pikrat dargestellt und mit den aus Diphenyläthylarsin gewonnenen Salzen identisch befunden wurden.

Diphenyldimethylarsoniumjodid,  $(C_6H_5)_2As(CH_3)_2J$ , bildet weisse spiessige, bei  $190^{\circ}$  schmelzende Krystalle und ist schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich. Das Platindoppelsalz bildet in heissem Wasser leicht lösliche rothgelbe Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei  $219^{\circ}$ . Monophenyldimethylarsin  $C_6H_5As(CH_3)_2$ , durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Phenylarsenchlorür erhalten, siedet bei  $200^{\circ}$ . Phenyltrimethylarsoniumjodid  $C_6H_5As(CH_3)_3J$  krystallisirt in weissen, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln und schmilzt bei  $244^{\circ}$ . Das Platin-

salz ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in rothen, bei 219° unter Zersetzung schmelzenden Lamellen. Ferner wurde Diphenylphosphorchlorür (*diese Berichte* 10, 627) in grösserer Menge dargestellt und als eine bei 320° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.2293 bei 15° erhalten. Mit Zinkmethyl zusammengebracht lieferte es Diphenylmethylphosphin ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>PCH<sub>3</sub> als ölige, stark lichtbrechende, bei 284° siedende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und dem specifischen Gewicht 1.0784 bei 15°, leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Aether. Diphenyldimethylphosphoniumjodid bildet sich unter starker Wärmeentwicklung und krystallisirt in bei 241° schmelzenden Nadeln, die leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether sich lösen. Das Platinsalz krystallisirt in gelbrothen, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 218°. Diphenylmethylätylphosphoniumjodid entsteht leicht und bildet fächerartige Blätter, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether löslich sind und bei 181° schmelzen. Das Platinsalz bildet rothgelbe, in kaltem Wasser sehr schwer (bei 15° in 4330 Theilen) lösliche Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, ist sehr schwer (bei 19° in circa 1030 Theilen) in kaltem Wasser löslich, schmilzt bei 86° und siedet unter Zersetzung bei höherer Temperatur. Diphenyläthylphosphin, wie die Methylverbindung erhalten, besitzt intensiven Geruch und siedet bei 293°. Diphenyldiäthylphosphoniumjodid entsteht leicht und krystallisirt aus Alkohol in farblosen lichtbeständigen Krystallen, die bei 204° schmelzen. Das Platinsalz schmilzt unter Zersetzung bei 218°. Diphenyläthylmethylphosphoniumjodid, aus Jodmethyl und Diphenyläthylphosphin dargestellt, ist identisch mit dem aus Jodäthyl und Diphenylmethylphosphin gewonnenen Salz. Auch das Platinsalz und das Pikrat zeigten dieselbe Krystallform, dieselbe Löslichkeit und dieselben Schmelzpunkte wie die auf dem obigen Wege dargestellten Salze.

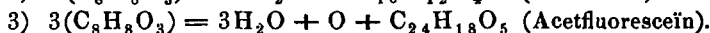
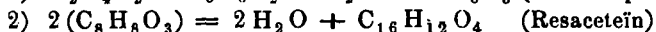
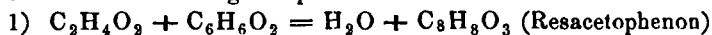
Pinner.

**Ueber die Einwirkung von Alkohol auf Quecksilbernitrat** von R. Cowper (*Chem. societ.* 1881, I, 242). Bei der Darstellung von Knallquecksilber haben schon Sobrero und Selmi (*Ann. Chem.* 1851) und kurz darauf Gerhardt (*ibid.*) gelegentlich das Auftreten eines neuen Körpers beobachtet. Man erhält denselben regelmässig bei Einhaltung des folgenden Verfahrens. Quecksilber wird in seinem zwölffachen Gewicht Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3 gelöst und die Lösung mehrere Tage stehen gelassen, bis sie vollkommen farblos geworden ist. Dann werden 12 Gewichtstheile Alkohol zugesetzt und das Gemisch entweder erwärmt oder 1—2 Tage sich selbst überlassen. Es scheiden sich so Krystalle aus, die sich aus

verdünnter Salpetersäure (1:4) umkrystallisiren lassen. Sie sind das Nitrat des zweiwerthigen Radikals ( $C_2 H_2 Hg_3 O_2$ )<sup>II</sup>. Behandelt man sie, in Wasser suspendirt, mit der äquivalenten Menge Kalilauge, so geht das Nitrat in die Base ( $C_2 H_2 Hg_3 O_2$ ) (OH)<sub>2</sub> über; bei der gleichen Behandlung des Nitrats mit oxalsaurem Kali erhält man das Oxalat ( $C_2 H_2 Hg_3 O_2$ )C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure oder mit Salzsäure wird das Nitrat zersetzt, schnell auf etwa 130° erhitzt, zersetzt es sich unter Explosion, bei langsamem Erhitzen ohne Explosion unter Zurücklassen von Quecksilberoxyd und Quecksilbernitrat. Durch Schwefelwasserstoff wird es in Salpetersäure, Quecksilbersulfid und Methylensulphydrat gespalten.

Schotten.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen von M. Nencki und N. Sieber. 2. Mittheilung. (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 537.) In der ersten Mittheilung (*diese Berichte* XIV, 677) war das durch Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Resorcin entstehende Dioxyacetophenon beschrieben worden. Dieses von den Verfassern jetzt Resacetophenon genannt, spaltet, mit den angegebenen Reagentien weiter erhitzt, Wasser ab unter Bildung complexerer Moleküle:



Zur Darstellung der letzteren erhitzt man 1 Theil Resorcin mit 2 Theilen Eisessig und 3 Theilen Chlorzink ca. zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden, giesst die erkaltete Schmelze in Wasser, löst das nach einigen Stunden ausgeschiedene, grünlich metallisch glänzende Harz in warmem Alkohol und filtrirt die Lösung in durch Salzsäure angesäuertes Wasser. Nach dem Abfiltriren von etwas Harz neutralisirt man mit Ammoniak. Hierbei scheidet sich ein gelbrother Niederschlag aus, ein Gemenge zweier Farbstoffe. Zur Trennung wird die Masse so lange mit Alkohol ausgekocht, bis eine Probe der von Alkohol nicht gelösten Fraktion, des Resaceteins, in wässrigem Ammoniak mit rein rosarother Farbe sich löst und die stark verdünnte alkalische Lösung keine Fluorescenz mehr zeigt. Löst man das Resacetein jetzt in wässrigem Ammoniak in der Wärme, so scheiden sich mit der Zeit durch Verdunsten des Ammoniaks glitzernde rothe Krystallnadeln aus. In verdünnter Salzsäure ist das Resacetein leicht löslich, nicht aber in concentrirter. Das salzsaure Salz,  $C_{16}H_{12}O_4 \cdot HCl + 2H_2O$ , erhalten durch Auflösen der Substanz in warmer, verdünnter Salzsäure, scheidet sich beim Erkalten in wohl ausgebildeten, glänzenden, rothen Prismen aus. Das in derselben Weise gewonnene schwefelsaure Salz ist in verdünnter Säure schwer löslich. In Alkalien löst sich das Resacetein mit prachtvoll rother

Farbe; die Lösungen in fixen Alkalien und in Soda werden nach kurzer Zeit braungelb; die ammoniakalische Lösung ist beständiger. Zinkstaub entfärbt sie sofort, das Reduktionsprodukt wird durch Salzsäure in gelben amorphen Flocken gefällt. Mit Brom giebt Resacetophen ein rothes Substitutionsprodukt, mit salpetriger Säure einen ziemlich beständigen Farbstoff, welcher Seide und Wolle braunroth färbt. — Das in Alkohol lösliche Acetfluorescein wird durch Umkrystallisiren seines salzsauren Salzes gereinigt. Aus ammoniakalischer Lösung wird es durch Essigsäure als flockiger Niederschlag gefällt, der sich beim Umschütteln in mikroskopische Krystallnadeln verwandelt von der Formel  $C_{24}H_{18}O_5$ . Die alkalischen, gelbrothen Lösungen zeigen eine schöne grüne Fluorescenz. — Das schon in der ersten Mittheilung erwähnte Nitroprodukt des Resacetophenons liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das gut krystallisirte salzsaure Amidoresacetophenon  $C_8H_2(NH_2)(OH)_2C_2H_3O$  HCl. — Gallacetophenon wird durch kurzes Erhitzen von 1 Theil Pyrogallol mit 1.5 Theil Chlorzink und 1.5 Theil Eisessig auf  $145-150^\circ$  erhalten. Aus der heiss mit Wasser verdünnten Schmelze scheidet es sich krystallinisch aus und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein. Das aus alkoholischer Lösung durch Kalihydrat in weissen, an der Luft sich bald färbenden, Nadeln gefällte Kaliumsalz hat die Formel  $C_8H_8O_4 + KOH$ . Die Untersuchung der Produkte, welche durch Wasserentziehung aus dem Gallacetophenon entstehen, ebenso wie die der entsprechenden Derivate des Phenols ist noch im Gange.

Schofften.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen von M. Nencki und W. Schmid. 3. Mittheilung. (*Journ. pr. Chem.* N. F. 23, 546.) Chinacetophenon- $C_8H_8O_3$ , wird durch Erhitzen von 1 Theil Hydrochinon mit je 1.5 Theil Eisessig und Chlorzink auf  $140-145^\circ$  erhalten. Aus der roth gefärbten Schmelze scheidet es sich nach Wasserzusatz krystallinisch aus und wird aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $202^\circ$ . In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Die anfangs hellgelbe Lösung in Alkali geht an der Luft bald in braun über. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein krystallinisches Acetylderivat.

Resaurin bildet sich, wenn 2 Theile Resorcin mit 2 Theilen Chlorzink und 1 Theil Ameisensäure eine Stunde am Rückflusskühler auf  $140-145^\circ$  erhitzt werden. Das aus der Schmelze durch Wasser ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird, wiederholt aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt, als hellziegelrothes, amorphes, stark hygroskopisches Pulver erhalten. Es hat nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  die Zusammensetzung  $C_{19}H_{14}O_6$  und ist mithin ein dreifach hydroxyirtes Aurin. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe, die beim

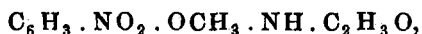
Kochen schön dunkelroth wird. In Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren ist es wenig löslich; in Alkohol leicht, kaum in Aether. Es ist allem Anschein nach mit dem von Claus und Andreae (*diese Berichte* X, 1305) aus Resorcin und Oxalsäure gewonnenen und als Diresorcinketon aufgefassten Körper identisch. — Durch die gleiche Behandlung von Phenol mit Ameisensäure und Chlorzink, Extrahiren des Reaktionsproduktes mit Ammoniak und Uebersättigen mit Salzsäure wird ein Körper gewonnen, der alle Eigenschaften des Aurins besitzt. Mit der Untersuchung des aus Orcin gewonnenen Homologen des Resaurins sind die Verfasser noch beschäftigt.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Isobutylidenchlorid von S. Oeconomides (*Compt. rend.* 92, 1235.) Verfasser hat vor kurzem mitgetheilt, dass beim Erhitzen von Isobutylidenchlorid mit Ammoniak auf 200—220° in kleiner Menge eigenthümliche Basen entstehen neben gechlortem Isobutyle. Bei erneuerter Bereitung dieser Basen aus 210 g Isobutylidenchlorid hat er 50 g Chlorisobutyle gewonnen und glaubt daher für die Darstellung halogenisirter, ungesättigter Kohlenwasserstoffe das Erhitzen des entsprechenden Dichlorids u. s. w. mit Ammoniak dem mit alkoholischer Kalilauge vorziehen zu müssen. Aus diesem Chlorisobutyle hat er durch Schütteln mit unterchloriger Säure, wobei die Vereinigung beider leicht erfolgt, ein Dichlorbutylhydrin  $C_4H_7Cl_2OH$  gewonnen. Man setzt so lange die Lösung der unterchlorigen Säure zum Chlorisobutyle, als Erwärmung erfolgt, schüttelt die Flüssigkeit, in welcher das Dichlorhydrin als schweres Oel auf dem Boden sich befindet, wiederholt mit Aether aus, entfernt aus der ätherischen Lösung durch Schwefelwasserstoff gelöstes Quecksilber, trocknet dieselbe und fractionirt. Das Dichlorhydrin ist eine farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, kocht bei 145.5° und hat das specifische Gewicht 1.0335 bei 0°.

Pinner.

Ueber Orthoanisidin und Amidodimethylhydrochinon von Otto Mühlhäuser (*Ann. Chem.* 207, 235—256). Die Versuche des Verfassers vom Orthoanisidin aus zu einem Trioxybenzol zu gelangen (vergl. *diese Berichte* XIII, 919), haben bislang negative Resultate ergeben. Ausser den a. a. O. beschriebenen Derivaten des Anisidins sind jetzt neu mitgetheilt: das Jodhydrat,  $C_6H_4(OCH_3).NH_2.HJ$ , krystallisirt in langen leicht löslichen spiessförmigen Nadeln, das Nitrat bildet farblose Blätter, das neutrale Sulfat, grosse, derbe Krystalle, das Oxalat,  $C_7H_9NO.H_2C_2O_4$ , grosse, schwach röthlich gefärbte Krystalle, das Pikrat,  $C_7H_9NO.C_6H_3N_3O_7$ , feine, gelbe, glänzende Nadelchen, das Nitracetanisid,





hellgelbe, bei 143° schmelzende Nadelchen, das Benzoylanisid, bei 59.5° schmelzende krümelige Krystalle; Methylanisidin (nicht in reinem Zustande erhalten) siedet bei 218—220° Dimethylanisidin,  $C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_2$ , siedet bei 210—212°, sein Platinsalz bildet goldgelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle; Trimethylanisylammoniumjodid krystallisirt aus Holzgeist in perlmutterglänzenden orthorhombischen Tafeln. Bei der Oxydation des Anisidins wurde eine für die weitere Untersuchung zu geringe Ausbeute erhalten. Verfasser hat ferner das von Habermann (*diese Berichte* IX, 1037) beschriebene Nitrodimethylhydrochinon dargestellt und amidirt, um, freilich ohne Erfolg, die Amidogruppe durch Hydroxyl auszutauschen. Das Amidodimethylhydrochinon krystallisirt aus Petroleumäther, worin es in der Kälte kaum, in der Hitze sehr leicht löslich ist, in atlasglänzenden, grünlich gefärbten Schuppen, schmilzt bei 81° und färbt sich in feuchtem Zustande schnell braun. Das Chlorhydrat bildet lange seidenglänzende Nadelbüschel. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Benzoësäure auf Naphtochinon von F. Japp und N. Müller (*Chem. soc.* 1881, 1, 220). Beim Erhitzen von Naphtochinon mit Benzoësäure auf 160° bildet sich unter Wasserabspaltung ein in mikroskopischen Nadeln krystallisirter Körper von der Bruttoformel  $(C_9H_4O)_x$ . Derselbe ist unlöslich in allen Lösungsmitteln; er schmilzt erst oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers. Mit Kaliumpermanganat behandelt liefert er Phtalsäure; andere Reagentien waren ohne Wirkung. Um die Constitution aufzuklären sollen daher noch andere Säuren mit Naphtochinon zusammengebracht werden. Der Körper erhält vorläufig den Namen Benzonaphton. Schotten.

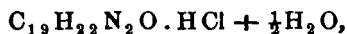
Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon in Gegenwart von Ammoniak von F. Japp und E. Wilcock (*Chem. soc.* 1881, 1, 225). Wie die Autoren (*diese Berichte* XIII, 2085) mitgetheilt haben, bildet sich bei Anwendung des Benzaldehyds das Benzenylamidophenanthrol. Um die Reaktion zu bewirken bedarf es nicht der damals angegebenen hohen Temperatur; die Umsetzung erfolgt schon beim Erwärmen auf 100° im offenen Gefäß. Das mit Cuminaldehyd dargestellte Cumenylamidophenanthrol krystallisirt aus einem zum Kochen erhitzten Gemisch von Benzol und leichtem Petroleumäther beim Erkalten in büschelförmig gruppirten, farblosen Nadeln. Es schmilzt bei 186° und sublimirt langsam bei höherer Temperatur. Furfurenylamidophenanthrol,  $C_{14}H_8ON \cdot C_5H_4O$ , krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 231° schmelzen und bei weiterem Erhitzen sublimiren. — Das Einwirkungsprodukt des Acetaldehyds konnte nicht im reinen Zustand gewonnen werden. Mit der Untersuchung der Einwirkung der Oxyaldehyde sind die Verfasser noch

beschäftigt; für das Reaktionsprodukt des Salicylaldehyds haben sie die Formel  $C_{21}H_{14}N_2O$  festgestellt. Schotten.

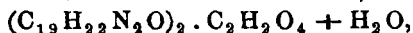
Studien über Chinamin von O. Hesse (*Ann. Chem.* 207, 288 bis 309). Das von Hesse zuerst in der Rinde von *Cinchona succirubra* aufgefundenene Chinamin kommt in den meisten Chinarinden, namentlich in der Rinde von *C. Calisaya* var. *Ledgeriana* vor und es konnten daher mit Vortheil die Mutterlaugen vom Chininsulfat zur Gewinnung der Base benutzt werden. (Aus 200 kg Mutterlauge wurden circa 150 g Chinamin und circa 30 g Conchinamin isolirt). Die Mutterlauge wurde mit Seignettesalz und das Filtrat mit Ammoniak versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurden durch Schütteln mit Essigsäure die Basen entzogen, die saure Lösung neutralisirt und in der Wärme so lange mit Rhodankalium vermischt, bis nach dem Erkalten der Lösung in derselben kein Cinchonin mehr nachzuweisen war. Darauf wurde das Filtrat mit Natronlauge gefällt, der harzige Niederschlag in 80 pCt. kochendem Weingeist gelöst und das beim Erkalten auskrystallisirende Chinamin aus verdünntem Weingeist mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt. Die Zusammensetzung des Chinamins wurde wieder zu  $C_{19}H_{24}N_2O_2$  gefunden. Das Chlorhydrat,  $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$ , bildet farblose derbe Prismen, die ziemlich leicht in kaltem Wasser, etwas weniger in verdünnter Salzsäure löslich sind. Das Platinsalz enthält, wie bereits früher gefunden worden ist,  $2H_2O$ . Das Bromhydrat,  $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HBr + H_2O$ , bildet farblose, leicht lösliche Prismen. Das neutrale Oxalat bildet farblose Nadeln, das saure Sulfat, das benzoësaure, salicylsaure und chinasaure Salz konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Mit Essigsäureanhydrid auf  $60-80^\circ$  erwärmt geht das Chinamin in Acetylapochinamin über; in heissem Jodäthyl löst es sich auf, doch wurde keine Jodäthylverbindung gewonnen. Kocht man die Base mit 20 Theilen gewöhnlicher Salzsäure 3 Minuten lang, so geht sie in Apochinamin über, bei längerem Kochen in eine in verdünnter Salzsäure äusserst schwer lösliche Substanz. Erhitzt man Chinamin mit bei  $-17^\circ$  gesättigter Salzsäure auf  $140^\circ$ , so erhält man eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche kautschukähnliche Masse. Endlich scheidet sich beim Stehen einer Lösung von Chinamin in 10 Theilen 13 pCt. Salzsäure allmählich ein rothes, nach und nach erstarrendes Oel ab, das Chlorhydrat des Chinamidins.

Das Apochinamin,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , aus der sauren Lösung durch Ammoniak gefällt, krystallisirt aus Weingeist in farblosen Blättchen oder flachen, kurzen Prismen, schmilzt bei  $114^\circ$  und ist leicht in Chloroform, in Aether und in heissem Alkohol löslich. In concentrirter Salzsäure löst es sich mit gelber, beim Erwärmen dunkelbraun

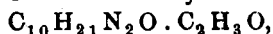
werdender Farbe auf. Aus saurer Lösung wird es zunächst flockig gefällt. Es neutralisirt nicht die Säuren. Das Chlorhydrat,



krystallisirt bei Anwendung nicht überschüssiger Säure in farblosen Körnern, das Platinsalz,  $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , ist ein gelber, amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag, das Goldsalz ist ein gelber flockiger Niederschlag, das Bromhydrat bildet farblose Prismen, das Sulfat,  $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ , weisse, über Schwefelsäure verwitternde Nadeln, das Oxalat,

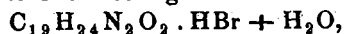


kurze, dicke, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, das Nitrat gelbe, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter lösliche wasserfreie Körner, das Tartrat wasserhaltige Prismensterne, das chinasaure Salz wasserhaltige Prismen, das Salicylat ist amorph, das Hyperchlorat ein farbloses Oel. Die Acetylverbindung,



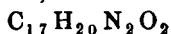
durch Erwärmen von Chinamin oder Apochinamin mit Essigsäureanhydrid erhalten, hinterbleibt nach dem Uebersättigen der verdünnten sauren Lösung mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether beim Verdunsten des Aethers als gelbe amorphe Masse, deren Platinsalz,  $(C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_3O)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$  ein gelber amorpher und deren Goldsalz ein gelber flockiger Niederschlag ist.

Das Chinamidin,  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , wird am besten durch 2stündiges Erhitzen von je 4 g Chinamin mit 2 g Weinsäure und 18 g Wasser auf  $130^\circ$  dargestellt. Der noch warme Röhreinhalte wird mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur Trübung vermischt, das sich abscheidende Chlorhydrat aus heisser wässriger Lösung mit Natronlauge gefällt und der Niederschlag aus wenig Weingeist umkrystallisirt. Es bildet blumenkohlartige, aus kleinen Nadeln bestehende Massen, ist sehr leicht in Alkohol, wenig in Chloroform und Aether löslich, schmilzt bei  $93^\circ$ , giebt mit Goldchlorid wie das Chinamin purpurrothe Fällung, löst sich in concentrirter Salz- und Schwefelsäure mit safran-gelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelbraun übergeht, liefert aber kein Apochinamin. Es reagirt stark basisch und wird durch Ammoniak und Natriumcarbonat nur unvollständig gefällt. Das Chlorhydrat,  $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$ , bildet farblose in Alkohol und in heissem Wasser leicht, in Kochsalzlösung nicht lösliche, an der Luft verwitternde Prismen; das Platinsalz,  $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 6H_2O$ , ist ein blassgelber, flockiger, bald dicht und dunkelroth werdender Niederschlag. Das Bromhydrat,



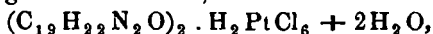
bildet farblose, ziemlich leicht lösliche Prismen, die im Exsiccator wasserfrei werden, das Oxalat bildet rhombische Blättchen, die  $H_2O$  enthalten. Das fast stets neben Chinamidin entstehende Chinawicin

wird dargestellt durch Verdunsten einer weingeistigen Lösung gleicher Moleküle von Chinamin und Schwefelsäure bei 60—80° und kurzes Erhitzen des Rückstandes auf 100°. Man löst in kaltem Wasser, fällt mit Natriumbicarbonat, löst den Niederschlag sofort in Essigsäure und fällt mit Natriumbicarbonat, bis eine Probe in verdünnter Salzsäure gelöst mit Goldchlorid einen rein gelben flockigen Niederschlag giebt. Schliesslich wird es aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt. Der bald krystallinisch werdende Niederschlag ist  $C_{19}H_{24}N_2O_2$  zusammengesetzt, schmilzt bei 109°, ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, hinterbleibt aber aus diesen Lösungen anscheinend amorph. Sein Chlorhydrat krystallisirt nur aus schwach saurer Lösung. Diese Lösung giebt mit Brom- und Jodkalium, mit Kochsalz, mit salicylsaurem und oxalsaurem Ammonium flockige Niederschläge, Das Platinsalz,  $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$ , ist ein gelber, flockiger, amorpher Niederschlag. Erhitzt man gleiche Moleküle Chinamicin und Schwefelsäure kurze Zeit auf 120—130°, so färbt sich die Masse dunkelbraun, wird unlöslich in Wasser und kann nur durch Digestion mit Bariumacetat und etwas Essigsäure in Lösung gebracht werden. Wiederholt in Essigsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt erhält man schliesslich eine Base in braunen Flocken, das Protochinamicin, welches



zusammengesetzt sein soll, und dessen Platinsalz,  $(C_{17}H_{20}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$  ein brauner flockiger Niederschlag ist. Pinner.

**Neue Platinsalze** v. O. Hesse (*Ann. Chem.* 207, 309). Verfasser beschreibt eine Reihe neutraler Platinsalze der Chinabasen, die sich leicht aus dem neutralen Chlorhydrat der Basen und Natriumplatinchlorid gewinnen lassen. Das Chininsalz,  $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$ , ist ein orangefarbener, amorpher Niederschlag, das Conchininsalz,  $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$ , bildet orangefarbene, glänzende Nadeln, das Chinchonidinsalz



orangefarbene Prismen, ebenso das Homocinchonidinsalz,  $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ . Das Cinchoninsalz,  $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , ist ein amorpher, schnell krystallinisch werdender Niederschlag. Pinner.

### Physiologische Chemie.

**Ueber die Conservirung (Befreiung von Keimen) der veränderlichsten thierischen und pflanzlichen Säfte auf kaltem Wege** von P. Miquel und L. Benoist (*Bull. soc. chim.* 35, 552—557). Die

Conservirung leicht veränderlicher thierischer oder pflanzlicher Säfte zu bewerkstelligen, muss die Wirkung der aus der Luft herrührenden Organismen aufgehoben werden. Dies geschieht entweder durch Antiseptica oder durch starke Kälte oder durch erhöhte Temperatur. Letzt genanntes Mittel, so weitverbreitet auch seine Anwendung ist, erweist sich für manche Nahrungsmittel ungeeignet, weil sie bei erhöhter Temperatur wichtige Eigenschaften verlieren würden: so büssen z. B. viele Infusionen und Macerationen, welche man als Nährflüssigkeiten für mikroskopische Organismen benutzt, eine Menge Eiweissstoffe durch Coaguliren und damit grossentheils ihre Veränderlichkeit ein, wenn sie, wie gewöhnlich geschieht, auf 100° erhitzt werden. Verfasser empfehlen daher, derartige Nährflüssigkeiten nicht durch Kochen, sondern durch Filtration von Keimen zu befreien und zwar bedienen sie sich dazu nach Pasteur's Vorgang eines Filters aus Gyps. Sie disponiren ihren Apparat wie folgt: Ein Kolben mit langem, etwas konischem Hals wird im Drittel seiner Höhe von unten vor der Lampe mit einer Einschnürung versehen, unterhalb deren man ein 3—4 cm langes Capillarrohr auszieht. In die Einschnürung wird ein Asbestpfropfen gesteckt, darüber eine 6—7 cm hohe Schicht von Gypsbrei eingegossen, welchen man, um ihm die nöthige Widerstandsfähigkeit, Porosität und Adhäsionskraft an Glas zu geben, herstellt, indem man 46 Theile Wasser mit 1.6 Theilen Asbest verreibt und nach und nach 52.4 Gyps einträgt. Danach wird der Apparat 1—2 Wochen bei 40° getrocknet, dann langsam auf nahe 170° erhitzt, letzteres, um alle Organismen an Glas, Gyps u. s. w. zu tödten, und noch vor dem Erkalten das Capillarrohr zugeschmolzen.

Hierauf wird die Spitze des Capillarrohrs geöffnet und in Wasser getaucht, welches durch Erhitzen auf 110° von Keimen befreit ist. In Folge der Erwärmung tritt Luft aus dem Kolben aus, beim Erkalten treten 40—50 ccm Wasser ein, man erhitzt diese zum Sieden, und wenn der Dampf die Luft aus dem Kolben durch die feine Spitze ausgetrieben hat, schmilzt man sie zu. Giesst man jetzt die von Keimen zu befreiende Flüssigkeit auf das Gypsfilter, so wird sie, da im Kolben ein fast vollkommenes Vacuum beim Erkalten eintritt, unter Atmosphärendruck durchgepresst. Pflanzen- und Fleischsaft, mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, normaler Harn, kurzum dünne Flüssigkeiten filtriren schnell: in 2 Kolben von 600 ccm Inhalt filtrirte 1 L in 6—12 Stunden, also schneller als eine sichtliche Fäulniss eintritt; Blutserum und concentrirte Eiweisslösungen brauchen 24 Stunden bis 8 Tage zur Filtration, der Apparat muss also während dieser Operation mit Eis gekühlt werden. Nach der Verfasser Erfahrungen sind übrigens die verdünnteren Nährlösungen brauchbarer, d. h. der Entwicklung der Organismen günstiger als die concentrirten. Wo sich in aufgekochten Nährlösungen 1000, lassen sich in filtrirten

20 — 30000 Keime entdecken; dagegen erscheint normaler filtrirter Harn nicht so wirksam wie aufgekochte Nährlösung. — Die verschiedenen durch Gyps filtrirten, klaren Säfte werden bei 30 — 35° opalescirend, trübe und scheiden oft Häutchen ab, eine Erscheinung, die bei concentrirten Säften monatläng andauern kann. Fleischsäfte werden fast schlammig, klären sich dann unter Abscheidung eines Bodensatzes und an den Gefässwandungen setzt sich alsdann ein fest anhaftender körniger Beschlag ab, welcher aus einer amorphen, leblosen Masse besteht und seinen Ursprung einem in Umbildung begriffenen Eiweissstoffe zu verdanken scheint: in Nährlösungen, welche durch Aufkochen von Eiweiss befreit sind, ebenso wie in frischem Urin tritt keine Trübung ein.

Gabriel.

**Ueber Paracholesterin aus *Aethalium septicum*** von J. Reinke und H. Rodewald (*Ann. Chem.* 207, 229 — 235). Bei der Untersuchung des aus *Aethalium septicum*, einem in alten Lobehaufen vegetirenden und als Lobblüthe bekannten Schleimpilz, gewonnenen Protoplasmas fanden die Verfasser, dass heisser Weingeist demselben eine dem Cholesterin sehr ähnliche Substanz entzieht, die sie Paracholesterin nennen. Das Paracholesterin ist leicht löslich in Chloroform und in Aether und krystallisirt daraus in seidenglänzenden Nadeln, zuweilen in Blättchen. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist und krystallisirt daraus in wasserhaltigen Blättchen. Seine Lösung in Chloroform wird durch concentrirte Schwefelsäure gelblich braun, nach einiger Zeit blau, schliesslich violett gefärbt, während die Schwefelsäure braun wird und eine grüne Fluorescenz zeigt. Es schmilzt bei 134°, ist linksdrehend (die Chloroformlösung zeigt  $[\alpha]_D = -28^\circ$ ), besitzt die Zusammensetzung  $C_{26}H_{44}O$  (das wasserhaltige enthält 1  $H_2O$ , wird aber schon über Schwefelsäure wasserfrei) und liefert einen bei 127 — 128° schmelzenden, in dünnen Tafeln krystallisirenden Benzoëäther. Auf Grund der ziemlich geringen Unterschiede in dem Verhalten, dem Schmelzpunkte u. s. w. des Paracholesterins und der beiden anderen Cholesterine glauben Verfasser in ihrem Cholesterin ein neues Isomeres in Händen zu haben.

Pinner.

**Ueber die Resorption der Carbonsäure bei ärztlichen Anwendungen und über die passendste medicinisch-pharmaceutische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung im menschlichen Harn** von A. Cloëtta und E. Schaer (*Arch. Pharm.* XV, 241 — 272). Es wird empfohlen, zum Zweck des Phenolnachweises bis 100 g Harn mit etwas Schwefelsäure zu destilliren und das Destillat mit Bromwasser zu prüfen oder die Mercuronitratprobe damit vorzunehmen. Im Allgemeinen werden übrigens die Resultate früherer Forschungen bestätigt.

Mylius.

Ueber Zuckerbildung in der Leber. II. von J. Seegen und F. Kratschmer (*Pflüger's Archiv* 24, 467—484). Verff. vertheidigen ihre Untersuchungsmethode (*diese Berichte* XIII, 2090) gegen die Angriffe von Boehm und Hoffmann (l. c. XIII, 2433; vgl. *Archiv f. exper. Pathol.* 8) und betonen die Nothwendigkeit häufigen Auspressens zur Extraction des ganzen Glycogen- und Zuckergehalts der Leber, wclch letzteren Bernard zu niedrig fand. Sie wiederholten ihre Versuche über die postmortale Zuckerbildung, indem sie in einzelnen Stücken der Leber verschiedene Zeit nach dem Tode der Thiere den Zucker 1) direct, 2) nach 10—12stündigem Erhitzen mit Salzsäure (2 ccm 10procentiger Salzsäure auf 10 ccm Leberdecoct) im Wasserbade titirten und 3) zugleich nach Brücke (unter Anwendung von absolutem Alkohol zur Mitfällung von Dextrin) das Glycogen direct bestimmten.

	Versuchsstück	Zeit nach dem Tode	Leberzucker	Gesammtkohlehydrate	Glycogen und Dextrin
Hund A'	I	1 Min.	0.4	11.7	10.1 pCt.
	II	10 -	1.6	13.0	10.2 -
	VI	72 Stand.	3.3	14.5	10.2 -
Fuchs	I	2 Min.	0.79	2.16	0.7 -
	II	1 Stand.	1.83	2.56	0.4 -
	III	24 -	1.98	3.12	0.7 -
Meerschwein B	I	1 Min.	0.61	8.9	7.1 -
	II	1 Stand.	1.48	10.0	7.4 -
	III	24 -	4.62	8.2	1.7 -
Kaninchen C'	I	sogleich	0.4	6.9	5.2 -
	II	1 Stand.	1.5	6.6	4.2 -
	III	24 -	3.6	5.9	1.1 -

Diese Versuche bestätigten die früheren Angaben der Verfasser. Kaninchen zeigen eine sehr rasche Glycogenabnahme, welche ausreicht, um die Neubildung von Zucker zu decken. Bei den übrigen Thierspecies dagegen findet 1) eine schnelle und bedeutende Bildung von Zucker in der Leber Statt zu einer Zeit, wo das Leberglycogen noch unverändert ist, 2) eine Zunahme der Gesamtkohlehydrate gleichzeitig mit der Zunahme des Leberzuckers. Der Leberzucker stammt daher hier vielleicht ganz, mindestens theilweise nicht aus vorgebildeten Kohlehydraten, Glycogen, Dextrin, sondern aus einem anderen Bildungsmaterial. Beim Fuchs war im II. Versuchsstück die Zuckernahme bedeutender als der ganze Glycogengehalt der Leber.

Hortcr.

Zur Physiologie der Harnsecretion von P. Grützner (*Pflüger's Archiv* 24, 441—466). Versuche von Pautynski (*Virchow's Archiv* 79, 393) und Henschen (Om indigosvafvelsyradt natrons afsöndring

in jurarne. Akadem. afhandling. Stockholm 1879) haben nach Injection von Indigcarmin in das Blut die Ausscheidung des Farbstoffs nicht durch die Epithelien der Harnkanälchen (Heidenhain, *Hermann's Handbuch der Physiologie* Bd. 5, Th. 1, p. 345), sondern durch die Gefässknäuel der Niere erfolgen sehen. Die von Pautynski und Henschen beobachteten Erscheinungen treten nach Grützner unter physiologischen Verhältnissen nicht ein und beweisen also nichts gegen die Bowman'sche Theorie, wonach das Wasser und allenfalls die Salze des Harns in den Gefässknäueln durch Filtration aus dem Blute austreten, dagegen die übrigen Harnbestandtheile durch eine specifi sche Thätigkeit der Epithelien in den Harnkanälchen abgesondert werden.

Herter.

Ueber die Ausscheidung von Salpetersäure und salpetriger Säure von F. Röhm ann (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 233—243), Fortsetzung früherer Untersuchungen (*diese Berichte* 14, 1114). Röhm ann theilt zunächst Beläge für die Genauigkeit der Schulze'schen Methode der Salpetersäurebestimmung in Wasser und Harn mit (statt des eingedampften Harns wurde mit gleichem Erfolge der Alkohol-extract verwendet); die salpetrige Säure liefert nach dieser Methode zu wenig Stickoxyd und wurde daher colorimetrisch nach Trommsdorf (l. c. 5, 115) bestimmt.

Die Menge der bei der Harnfäulniss sich bildenden salpetrigen Säure bleibt stets unter dem Werth, welcher dem aus der Salpetersäure des frischen Harns erhältlichen Stickoxyd entspricht. Bei Eintritt der Fäulniss nimmt dieses Stickoxyd ab; die Salpetersäure wird zu salpetriger Säure und diese noch weiter reducirt; die Entstehung salpetriger Säure aus Ammoniak ist nicht anzunehmen.

Die Salpetersäure des Harns stammt, wie Schoenbein (*Journ. pr. Chem.* 92) vermuthete, aus der Nahrung; der Harn von Kaninchen, welche nur Milch und Weissbrod, sowie der von Hunden, welche entweder nur Fleisch oder keine Nahrung erhielten, war frei von Salpetersäure. Auch die salpetrige Säure des Speichels (Schoenbein) und des durch Jaborandi gewonnenen Schweisses (Röhm ann) stammt aus der Nahrung; sie fehlte im Speichel von Kindern, welche mit der Muttermilch ernährt wurden, und trat in beiden Secreten nach Einführung von Kaliumnitrat auf.

Von in den Magen oder subcutan eingeführtem Kaliumnitrat wurde nur ein Theil im Harn wiedergefunden, bei Kaninchen von einer Quantität entsprechend 269 mg  $N_2O_5$ , 148 mg, bei einem Hund von 53 mg  $N_2O_5$ , 10, von 539 mg 228. — Natriumnitrit in kleineren Dosen subcutan injicirt [0.3 g tödtete ein Kaninchen unter den von Giacosa (*diese Berichte* 12, 703) bei Injection ins Blut beobachteten Erscheinungen] erschien zum Theil als Nitrat im Harn wieder. Die 39 mg  $N_2O_5$  entsprechende Menge lieferte 17 mg  $N_2O_5$



im Harn eines Kaninchens, die 391 mg entsprechende 141 mg im Harn eines Hundes.

Ein grosser Theil der eingeführten Stickstoffsäuren wird also im Harn nicht wiedergefunden; nach Röhmnn wird derselbe im Organismus zu Ammoniak oder Stickstoff reducirt. Hertzer.

Ueber die Bedeutung des Kalks für den thierischen Organismus von Erwin Voit. Erste Abhandlung (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 55—118; vorl. Mittheil. *Naturforsch.-Vers. München* 1877, p. 242). Die Nothwendigkeit der Zufuhr von Aschenbestandtheilen für das Leben der Thiere ist experimentell festgestellt, namentlich durch Forster (vgl. übrigens Lunin, *diese Berichte* 14, 687), welcher fand, dass die Organe der mit ascheärmer Nahrung gefütterten Thiere an procentischem Aschegehalt abgenommen hatten, als der Tod eintrat. Was speciell den Kalk betrifft, so berechnete Forster einen Verlust von 56 pCt. für die Muskeln, 40 pCt. für das Blut und 2.7 pCt. für das Skelett. Bei einseitiger Beschränkung der Kalkzufuhr hatten Milne Edwards (*Comptes rendus* 52, 1327) und Zalesky (*Med. chem. Untersuch.* 1866, p. 19) an Tauben keine erhebliche Veränderung in der Zusammensetzung der Knochen gefunden; Voit zweifelt, ob hier der Kalkmangel ein genügend hochgradiger war. Weiske (*Zeitschr. f. Biologie* 7, 179, 333, 8, 239, 9, 541, 10, 410) erhielt bei Ziegen dasselbe Resultat, was Voit dadurch erklärt, dass die Thiere durch ungenügende Ernährung starben, ehe die Wirkung des Kalkmangels auf die Knochen ausgeprägt war. [Bei Inanition nehmen die Knochen an der allgemeinen Atrophie Theil, wie Ernst Bischoff (*Zeitschr. f. Biologie* 3, 309) und Voit (l. c. 2, 307) zeigten; sie behalten aber ihre normale Zusammensetzung (Weiske, l. c. 10, 442)]. Chossat und Gebr. Dusart brachten durch Kalkmangel bei Tauben Osteoporose hervor, F. Roloff (*Virchow's Archiv* 37, *Arch. f. wiss. u. pr. Tierheilk.* 1, 189; 5, 152 gegen Weiske, *Arch. f. wiss. u. pr. Tierheilk.* 1, 457) bei jungen Hunden und Schweinen Rachitis. Voit stellte Versuche über Kalkmangel an jungen, im Wachsthum begriffenen Hunden an und untersuchte zunächst die bei zunehmendem Alter an normal genährten Thieren eintretenden Veränderungen. Blut, Leber, Muskel und Gehirn zeigten allmähliche Abnahme des Wassers und der Gesamtasche, ungefähr in gleichem Maasse. Der Gehalt an Eisen und Kalk der Organe nahm dagegen relativ und absolut zu, während das Blut junger Thiere reicher an Kalk, dagegen ärmer an Eisenoxyd war als das eines ausgewachsenen Hundes.

	Gehalt an Asche von fest. Rückstand	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Blut von Hund A, 1 Monat	7.10	0.238	0.144	0.054 pCt.
- von Hund B, 2 Monat	5.84	0.260	0.104	0.044 -
- eines ausgewachsenen Hundes . . . .	5.70	0.290	0.077	— -

Die Versuchshunde, beide im Beginn 4 Wochen alt, erhielten ein Gemisch von Fleisch und Speck (4:1), welches für den wachsenden Fleischfresser nicht die erforderliche Menge Kalk liefert; sie wurden meist künstlich ernährt, um eine genügende Nahrungsaufnahme zu sichern. Hund II, anfänglich 1560 g schwer, wurde am 162. Versuchstage (2800 g schwer) getödtet, Hund C in Versuch III (Gewicht 3275—4710 g) wurde nach 29 Tagen zugleich mit den Controlthier B (3235—4510 g) getödtet, welches ausser Brunnenwasser und Knochenasche dieselbe Nahrung wie C erhielt. B nahm 22.067 g CaO und 43.290 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C 1.410 CaO und 27.690 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein. Trotz des Kalkmangels wuchsen sowohl die Weichtheile als auch das Skelett der Versuchshunde, wie Voit durch Messungen und Wägungen übereinstimmend mit Forster (l. c.) gegen Weiske constatirte, aber die Organe zeigten einen Mindergehalt an Kalk. Die Versuchsthier bewahrten den verhältnissmässig höchsten Kalkgehalt in der Leber, demnächst im Blut (C 0.084 pCt., II 0.061 pCt. CaO, vgl. oben) und Muskel, auffallend wenig im Gehirn (C 0.068 pCt., B 0.116 pCt.). Die Knochen, welche alle Zeichen der Rachitis an sich trugen, schienen in Bezug auf den Kalkverlust zwischen Blut und Muskel zu stehen, übrigens die verschiedenen Aschenbestandtheile ziemlich gleichmässig eingebüsst zu haben. Sie zeigten einen abnorm hohen Gehalt an Wasser (C 71.9 pCt., B 64.9 pCt.) und verloren bei der Maceration in destillirtem Wasser sehr viel an Gewicht (organische Substanz), so dass die macerirten und entfetteten Knochen der Versuchsthier höheren Gehalt an Asche und Kalk zeigten als die der Controlthier. (Näheres im Orig.)

Versuche von Tuzek an Tauben führten zu ähnlichen Resultaten, doch wurde hier keine Rachitis beobachtet.

Hinsichtlich der Pathogenese der Rachitis erörtert Voit auf Grund der einschlägigen Literatur das Kalkbedürfniss junger Thiere und spricht sich dahin aus, dass Kinder bei Milchnahrung kaum, wohl aber beim Uebergang zur gemischten Nahrung an Kalkmangel leiden können, und dass eine Störung in der Resorption der Kalksalze ebenso wie eine ungenügende Zufuhr derselben wirken muss.

Hertter.

Zur Lehre von der Aetiologie, Pathogenie und Therapie der Rachitis von Zander (*Virchow's Archiv* 88, 377—391). Das Verhältniss von Kali zu Natron in (ohne Zusatz veraschter) normaler Frauenmilch fand Zander ungefähr = 1:2 (vgl. Bunge, *Zeitschr. f. Biologie* 10, 295), das der Phosphorsäure zum Chlor = 1:1—2, während die Milch solcher Mütter, deren Säuglinge rachitische Erscheinungen zeigten, Verhältnisse von 1:3—4 $\frac{1}{2}$  resp. von 1:3 $\frac{1}{2}$ —6 darboten.

		Kali	Natron	Phosphorsäure	Chlor
Gute Milch	Max.	0.192	0.098	0.168	0.102 pCt.
- -	Min.	0.154	0.066	0.112	0.062 -
Schlechte Milch	Max.	0.196	0.058	0.198	0.054 -
- -	Min.	0.174	0.04	0.132	0.024 -

Das in letzterer Milch überschüssig zugeführte Kaliumphosphat bewirkt nach Zander (im Anschluss an Bunge's Untersuchungen über das Verhalten der Kalisalze im Organismus, l. c. 9, 104) eine vermehrte Ausfuhr von Natrium und Chlor (entsprechend den Harnanalysen von Seemann, *Virchow's Archiv* 77, 299) und führt dadurch eine Verringerung der Magensaftsalzsäure herbei (Maly, Hermann's *Handb. d. Physiol.* 5, 55, 63), welche Seemann (l. c.) als Grundursache der rachitischen Ernährungsstörung ansieht. (Vergl. E. Voit, vorhergehendes Referat.)

Obige fehlerhafte Zusammensetzung der Milch rath Zander durch animalische Nahrung der Stillenden zu verbessern. Kuhmilch kann durch Verdünnen mit  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  Wasser, Zusatz von 10 g Milchzucker, sowie von 0.5—1 g NaCl auf 1 Liter der menschlichen Milch ähnlich gemacht werden. Mehlarthen, welche als Surrogate empfohlen wurden, zeigen ein Verhältniss von  $K_2O : Na_2O = 1 : 13—46$  und sind als Kindernahrung zu verwerfen. Hertter.

Die Kost in der städtischen Frauen-Siechenanstalt (Berlin) von Lothar Meyer (*Virchow's Archiv* 84, 155—163). Meyer berechnet auf Grund der Analysen von Voit und seiner Schüler (Die Kost in öffentlichen Anstalten, *Zeitschr. f. Biologie* 1876, p. 1) und aus den Daten über die Ausnutzung der Nährstoffe im Darmkanal von Rubner (l. c. 1879, p. 115) und Hoffmann (Bedeutung der Fleischnahrung etc. Leipzig 1880) folgende tägliche Nahrungsaufnahme:

	Eiweiss	Fett	Kohlehydrate	Verh. d. Eiweiss zu den stickstofffreien Stoffen
Pfründerin	80 g	49 g	266 g	1 : 4.4
Sieche I	75.9 -	38.2 -	335.3 -	1 : 5.2
- II	53.0 -	44.3 -	222.8 -	1 : 5.6.

Hertter.

## Analytische Chemie.

Ueber die Löslichkeit des neutralen Calciumphosphats in neutralen Ammoniak- und Alkalisalzen, vom Standpunkt der Analyse und der Agricultur betrachtet von A. Terreil (*Bull. soc. chim.* 85, 548—551). Verfasser wies bereits früher (*Jahresber. f.*

*Chemie* 1862, 508) nach, dass der wässrige (neutrale) Auszug von Pflanzen merkliche Mengen von Phosphorsäure neben Kalk, Magnesia und Eisenoxyd enthält; er theilt nicht die Ansicht derer, welche meinen, dass die Lösung und Ueberführung jener Phosphate in die Pflanzen unter Beihülfe von freier Kohlensäure oder Essigsäure erfolge, sondern stellt sich die Aufgabe, die lösende Kraft von Alkalisalzen und neutralen Pflanzenstoffen, wie Gummi- und Zuckerarten u. s. w. unlöslichen Phosphaten und zwar zunächst Tricalciumphosphat gegenüber zu untersuchen. Terreil bemerkte nämlich, dass, wenn Tricalciumphosphat in Salzsäure gelöst, mit Citronensäure versetzt und dann mit Ammoniak schwach übersättigt wird, der Betrag des in Lösung verbleibenden Tricalciumphosphats erheblich (in seinen Versuchen 13.4—24.7 Theile auf 100 Theile Citronensäure) schwankt je nach der Menge der Salzsäure. Dies veranlasste ihn, die lösende Kraft verschiedener Ammoniaksalze gegen jenes Phosphat zu studiren. Zu dem Ende wurde reines, gelatinöses Phosphat in einer bestimmten Säuremenge gelöst, darnach Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt, von ausgeschiedenem Phosphat abfiltrirt, ausgewaschen, und im Filtrat die Phosphorsäure als Ammoniak-Magnesiumsalz, der Kalk nach dem Verjagen der Ammoniaksalze in üblicher Weise bestimmt. Es ergab sich bei Anwendung verschiedener Mengen einer Säure stets der gleiche Löslichkeitscoefficient des Tricalciumphosphats auf 100 Theile angewandter Säure berechnet, wie aus nachstehender Zusammenstellung erhellt:

Säure	Angewandte Menge	Löslichkeitscoefficient auf 100 Theile Säure
Salzsäure . . . . .	3.1005 g	0.650
Salzsäure . . . . .	6.8900	0.650
Salpetersäure . . . . .	8.5800	0.309
Schwefelsäure . . . . .	7.5400	1.050
Essigsäure . . . . .	22.9680	0.255
Weinsäure (krystallisirt) .	1.0020	4.59
Weinsäure . . . . .	5.0770	4.53
Citronensäure (krystallisirt)	1.1040	6.95
Citronensäure . . . . .	3.742	7.08
Aepfelsäure . . . . .	1.5645	1.07
Aepfelsäure . . . . .	3.5462	1.18

Die Coefficienten sind etwas zu niedrig, weil die phosphorsaure Ammoniakmagnesia in Ammoniaksalzen ebenfalls etwas löslich ist; wie stark, soll später ermittelt werden. — Kalium- und Natriumsalze besitzen ebenfalls, aber geringere lösende Kraft als Ammoniaksalze; so ergab sich für

Citronensäure	8.328 g	Coefficient	2.02
Citronensäure	9.627	Coefficient	1.78

Bei letzteren Versuchen wurde die Lösung des Phosphats in Säure mit reinem Kali übersättigt bis zur deutlichen alkalischen Reaktion, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure genau gesättigt und einige Tropfen Ammoniak zur Neutralisation hinzugefügt, darnach die Phosphorsäure wie üblich bestimmt.

Gabriel.

**Maassflüssigkeit zur Bestimmung sauerstoffreicher oder wie Oxydationsmittel wirkender Substanzen** von A. Terreil (*Bull. soc. chim.* 35, 551—552). 100 g Eisenvitriol werden in ca. 500 ccm Wasser gelöst, mit 200 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten zu 1000 ccm aufgefüllt. Nachdem der Titre der (veränderlichen) Maassflüssigkeit mit Permanganatlösung festgestellt ist, werden 0.2—0.3 g der zu bestimmenden Substanz (z. B. feingepulverter Braunstein) mit 30—50 ccm der Maassflüssigkeit eventuell unter Erwärmung in Berührung gebracht, darnach wird mit Wasser verdünnt und der Rest des Eisenoxyduls zurückgemessen, woraus sich die Menge des in Oxyd übergegangenen Oxyduls und damit die Quantität des von der Substanz abgegebenen Sauerstoffs berechnen lässt. Auf diese Weise lassen sich auch die Superoxyde von Baryum, Blei, Wasserstoff, Cobalt und Nickel und das Chlor der Hypochlorite bestimmen. Bei Anwesenheit von Blei oder Baryum empfiehlt es sich einige Cubikcentimeter Salzsäure wegen der Unlöslichkeit der Sulfate hinzuzufügen: die Niederschläge vor der Titration abzufiltriren ist unnöthig.

Gabriel.

**Zur Zusammensetzung und Prüfung des Rums** von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* XV, 342—346). In verschiedenen ächten Rumsorten wurde ein Alkoholgehalt von 39—74 Gewichtsprocenten, ein Extraktgehalt von 0—2.05 pCt. und ein Aschengehalt von 0 bis 0.098 pCt. gefunden und der, die bisherige Ansicht bestätigende Schluss daraus gezogen, dass die quantitative Bestimmung obiger Bestandtheile kein Mittel zur Unterscheidung zwischen ächtem und künstlichem Rum biete. Die Entfärbung braunen, nicht künstlich gefärbten Rums durch Fällung mit Hühnereiwiss bestätigte sich nicht.

Mylius.

**Freie Fettsäure als Ursache der Ungeniessbarkeit von Weizenmehl** von C. Bernbeck (*Arch. Pharm.* XV, 337—340). Ein kratzend schmeckendes Weizenmehl gab an erwärmten Aether Fettsäure ab, welche die Unbrauchbarkeit des Mehles bedingte.

Mylius.

**Ueber eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Carbonsäure in Verbandstoffen** von Karl Seubert (*Arch. Pharm.* XV, 321—337). Die auf Umwandlung des Phenols in Tribromphenol beruhende Titrirung des Phenols von Koppeschaar modificirt der Verfasser für die Praxis in folgender Weise: 1.667 g Kaliumbromat ( $\frac{1}{100}$  Aequivalent in Grammen) und 5.94 g Kalium-

bromid ( $\frac{1}{100}$  Aequivalent) werden zu 2 Liter aufgefüllt, 100 ccm entsprechend 0.047 g Phenol in ein Glasstöpselglas von 250 ccm gebracht, mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure oder 10 ccm concentrirter Salzsäure angesäuert. Von der Phenollösung (am besten 0.3—1.0 g Phenol im Liter enthaltend) wird dann so lange zugefügt, bis sich durch Jodkaliumstärkepapier kein Ueberschuss von Brom mehr constatiren lässt. Dies kann nicht durch unmittelbares Auftropfen geschehen, weil frisch gefälltes Tribromphenol ebenfalls eine Wirkung auf das empfindliche Papier hat, vielmehr muss man das letztere mit einem Stück Filtrirpapier bedecken, so dass jeder Tropfen, bevor er mit dem Jodkaliumpapier in Berührung kommt, eine Filtration erfährt. Gegen Ende des Versuchs sind nach Zusatz einer Portion Phenollösung einige Minuten zur Vollendung der Reaction erforderlich, daher erst der zweite Versuch ein zuverlässiges Resultat liefert. Bei ganz genauen Bestimmungen kann selbstverständlich ein Ueberschuss an Brom angewendet und durch unterschwefligsaures Natron zurückgemessen werden. — Aus den Verbandstoffen wird zweckmässig die Carbonsäure in der Weise ausgezogen, dass 10 g zerkleinertes Material im Literkolben mit  $\frac{1}{2}$  L heissem Wasser übergossen, nach einiger Zeit zur Marke mit kaltem Wasser aufgefüllt und wenn nöthig, filtrirt werden.

Mylus.

**Bestimmung von Tannin in Thee** von A. Hill (*Analyst.* 1881, 95—99). Mit Hilfe der Methode von Löwenthal unter Anwendung des Oser'schen Factors für Eichengerbsäure (1.5 Theile der letztern = 1 Theil Galläpfelgerbsäure) wurde der Gerbstoffgehalt von 31 Theeprouben bestimmt und im Durchschnitt zu 14.79 pCt. bei 3.67 pCt. löslicher und 2.5 pCt. unlöslicher Asche und 25.5—43.75 pCt. Extraktgehalt gefunden. Der Tanningehalt variierte von 6.8—25 pCt., der Aschengehalt von 5.3—7.1 pCt.

Mylus.

**Ueber die quantitative Bestimmung des Nicotins im Taback** von J. Skalweit (*Repert. anal. Chem.* 1881, 165—168). Bei zahlreichen Tabacksanalysen machte der Verfasser die Erfahrung, dass die bisherigen Bestimmungsmethoden für Nicotin unzuverlässig sind. Er empfiehlt daher, 20.25 g Tabackpulver mit 10 ccm Normalschwefelsäure und 200 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden lang am Rückflusskühler zu kochen, auf 250 ccm mit Alkohol aufzufüllen, hiervon 100 ccm durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols zu befreien, mit 30 ccm Kalilauge von 1.16 specifischem Gewicht zu versetzen, zu destilliren, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirt und letzteres mit  $\frac{1}{10}$  Normalschwefelsäure zu titriren.

Mylus.

**Die Bestandtheile des Wassers vom todtten Meer** sind nach H. Fleck (*Repert. anal. Chem.* 1881, 145—146) folgende. Auf 1000 Theile Wasser kommen:

14.250	Chlorkalium
62.438	Chlornatrium
4.236	Bromnatrium
108.015	Chlormagnesium
29.811	Chlorcalcium
1.021	Calciumsulfat
<hr/>	
219.771	

Mylius.

**Verwendung des Broms zur Analyse von Kobalt und Nickel.**  
G. Langbein (*Repert. anal. Chem.* 1881, 148—150) empfiehlt Salzsäure-Bromlösung zum Lösen des Niederschlages von Schwefelkobalt und Schwefelnickel und theilt die Zeichnung einer Spritzflasche für Bromlösung mit.

Mylius.

**Ueber die Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Handelsbenzol durch alkoholisches Kali** von Benj. Nickels (*Chem. News* 43, 250). Der Verfasser theilt weitere Einzelheiten über die Möglichkeit mit, aus Benzolmustern, deren Siedepunkt durch Schwefelkohlenstoff erniedrigt ist, letzteren als Xanthogenat zu entfernen, um den wahren Siedepunkt zu finden.

Mylius.

**Zur Bestimmung des Kalis und Natrons in der Potasche** rathet Hager (*Pharm. Centralh.* 1881, 225) den Umstand zu benutzen, dass sich 1 Theil Natriumpikrat in 80, 1 Theil Kaliumpikrat aber in 2500 Theilen Alkohol von 98 pCt. löst.

Mylius.

**Die quantitative Bestimmung der Magnesia und Trennung derselben von Kalk, Eisenoxyd und den Alkalien** sucht Hager (*Pharm. Centralh.* 1881, 224) durch Benutzung der Thatsache zu ermöglichen, dass sich oxalsäure Magnesia bei Glyceringehalt der Flüssigkeit und Oxalsäureüberschuss in der Kälte klar löst, beim Kochen aber ausscheidet. Ueber den Grad der Genauigkeit ist nichts angegeben.

Mylius.

**Ueber das Volumgewicht von Schwefelkohlenstoff-Schwefelösungen** giebt Macagno (*Chem. News* 43, 192) eine Tabelle, mit Hilfe welcher man quantitative Bestimmungen des Schwefels in Schwefelerde ausführen kann.

Mylius.

**Ueber einige Farbreactionen des Codeins, Morphins und Atropins** von Diosc. Vitali (*L'Orosi* 1881, 152—154). Die Probe auf Morphin von Tattersall (*diese Berichte* XIII, 582) mittels arsensauren Natrons in schwefelsaurer Lösung wird in folgender Weise modificirt. Löst man Morphin in concentrirter Schwefelsäure, rührt arsensaures Natron ein und erwärmt, so geht die Farbe durch blauviolett in hellgrün über. Letztere Farbe soll sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in rosenroth und endlich blau, durch Ammoniak im Ueberschuss in Grün verwandeln. — Wird Morphin in Schwefel-

säure gelöst, ein wenig Natriumsulfidlösung zugefügt und erwärmt, so soll die Farbe durch Fleischroth und Violet in dunkelgrün wechseln. — In Schwefelsäure gelöst, zuerst mit Schwefelnatriumlösung, dann mit Lösung von Kaliumchlorat in Schwefelsäure (1 : 50) gemischt liefert Morphin grüne dann violettblaue Färbung, welche bei Zusatz eines Ueberschusses von Kaliumchlorat in gelb übergeht. — Codeïn verhält sich in jeder Hinsicht ähnlich. Bei der zuerst angegebenen Prüfung aber giebt es bevor beim Erwärmen grün, als Endfarbe auftritt, rothviolet. — Wenn Atropin mit der Lösung von Kaliumchlorat in Schwefelsäure betropft wird, so entstehen beim Bewegen der Schale wenig intensive blaugrüne Streifen, welche sich im Ueberschuss der Flüssigkeit mit hellgrüner Farbe lösen.

Mylius.

**Ueber die Entdeckung von Baumwollsamönl in Olivenönl** von J. Macagno (*Gazz. chim.* 1881, 223—224). Bezüglich der durch Nickels angerathenen spektroskopischen Untersuchung des Olivenöls bestätigt Macagno die Berechtigung der vom Referenten geäußerten Bedenken (*diese Berichte* XIII, 1889) und erklärt die Methode für unbrauchbar.

Mylius.

**Ueber die Anwendung des Spektroskopes zur Untersuchung des Rothweins auf fremde Farbstoffe** von J. Macagno (*Gazz. chim.* 1881, 217—223). Der Verfasser debnt seine Mittheilungen auf die Auffindung von Orseille, Phytolacca decandra, Cochenille, Malve, Heidelbeeren und Indigo aus. Diese Farbstoffe schüttelt er jedoch nicht aus, sondern fällt sie durch Ammoniakalaun (bei Phytolacca und Cochenille gewöhnlichen Alaun) und kohlenaures Natron und untersucht das gefärbte Filtrat. Den Indigo soll man mit Eiweiss ausfällen und aus dem Niederschlag durch Alkohol ausziehen. Hinsichtlich der Heidelbeeren theilt er die Ansicht von Andrée (*diese Berichte* XIII, 582) und Gänge (*diese Berichte* XIII, 2005), dass ihr Farbstoff im Wein kaum aufzufinden ist, weil seine bekannten Eigenschaften mit denen des Weinfarbstoffs übereinstimmen.

Mylius.

**Die Wirkung verdünnter Säuren und Thierkohle auf das Drehungsvermögen von Stärkesyrup und Bemerkung über die Bestimmung von Gemengen aus Rohrzucker und Stärkezucker** von H. W. Wiley (*Amer. chem. soc.* 1880, 395—402). **Das Drehungsvermögen von Stärkesyrup und Stärkezucker. Eine Methode der Bestimmung der reducirenden Substanz durch das Polariskop** (*Amer. chem. soc.* 1880, 387—395). Es wird nachgewiesen, dass sowohl Behandlung mit Thierkohle als Kochen mit verdünnten Säuren die Wirkung der käuflichen Stärkezuckerpräparate auf polarisirtes Licht vermindert. Demnach kann die Methode der Bestimmung von Stärkezucker im Gemisch mit Rohrzucker durch Vergleichung der Ablenkungen vor und nach der Inversion keine zuverlässigen Resultate



geben. Verursacht wird dies dadurch, dass die zwischen der Stärke und dem Zucker stehenden Substanzen eine stärkere Wirkung auf polarisirtes Licht besitzen als die Glucose. Die optische Wirkung einer Stärkezuckerlösung ist daher auch nicht proportional dem Gehalt an Stärkezucker und dem specifischen Gewicht der Lösung, sondern ist grösser, als bei einer Lösung von Glukose von gleichem specifischen Gewicht und variirt mit dem Gehalt an wirklichem Zucker, giebt aber, gleiches specifisches Gewicht der Lösungen (1.41) vorausgesetzt, ein Mittel um den Zuckergehalt annähernd zu bestimmen. Versuche hatten nämlich ergeben, dass eine Handelswaare von 53 pCt. reducirender Substanz eine specifische Drehung von 91,5 besass und dass jedes pCt. mehr oder weniger reducirender Substanz einer Abnahme oder Zunahme der specifischen Drehung um 0.75 entsprach. Der mit Hilfe dieser Zahlen aus der specifischen Drehung der einzelnen Muster berechnete Gehalt derselben an reducirender Substanz stimmte mit der Probe nach Febling zumeist bis auf 1 pCt., variirte jedoch in einzelnen Fällen bis 6 pCt. Mylus.

**Ueber die Bauwollensamen, das Oel und die Pressrückstände derselben** von C. Widemann (*Mon. scient.* 1881, 453—465). Es ist die Zusammensetzung verschiedener Sorten Bauwollensamen mitgetheilt, der Gehalt ihrer Asche an gewissen Bestandtheilen, ihre Ergibigkeit an Oel und der Rückhalt des letzteren in den Pressrückständen. Das rohe Oel selbst hat zwischen 30—0° das Volumgewicht 0.9206—0.9406 (bei 14° 0.9313). Das gereinigte bei 16° 0.92647. Es wird durch Schwefelsäure violett gefärbt, durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat roth. Bei + 2 bis 3° wird es fest. Seine durch Natronlauge von 1.21 bewirkte Lösung nimmt nach längerer Zeit an der Oberfläche blauviolette Färbung an. Mylus.

**Ueber die Bestimmung von Fett in Milch** von S. P. Sharples (*Chem. News* 48, 228). 5 g Milch empfiehlt der Verfasser in einer flachen Platinschale zu verdunsten, bei 105° zu trocknen, den gewogenen Rückstand durch mehrmaliges Anfüllen der Schale mit Petroleumäther und Stehenlassen damit von Fett zu befreien, den Rückstand abermals zu wägen und endlich zu veraschen. Mylus.

**Eine neue Methode zur Bestimmung von Nitraten im Trinkwasser** von West-Knights (*Analyst. Vol.* 1881, 56). Die Methode gründet sich auf die bekannte Brucin-Reaktion. Da jedoch Schwefelsäure, welche man sonst anzuwenden pflegt, die erhaltene Färbung bald zum Verschwinden bringt, so benutzt Verfasser statt dessen eine kalt gesättigte Oxalsäurelösung. Die Bestimmung geschieht auf colorimetrischem Wege. Die vielen Einzelheiten, welche die Bestimmung nöthig macht, lassen sich in einem Referate nicht wiedergeben.

Proskauer.

Ueber die Bestimmung der Nitrate im Flusswasser berichtet Perkins (*Analyst. Vol. 1881, 58*). Das Wasser (100 ccm) wird in einer Platinschale über Nacht mit einer Magnesiumspirale bei Gegenwart von geringen Mengen geschmolzenen Kochsalzes zusammen gebracht, bis sich die Spirale gelöst hat. Der durch den Contact zwischen Platin und Magnesium erzeugte elektrische Strom reducirt die Nitrate zu Ammoniak, welches nach der Destillation im Destillate durch Nessler's Reagenz auf die gewöhnliche Weise bestimmt wird.

Proskauer.

Ueber den Gehalt der Weine an Schwefelsäure theilt E. List (*Repert. f. analyt. Chemie 1881, No. 7, 103 und No. 9, 134*) seine Erfahrungen mit. Verfasser hat viele nachweislich echte Weine auf ihren Schwefelsäuregehalt untersucht, und denselben höher gefunden, als er bisher von einigen Chemikern für echte Weine angenommen wurde.

Rothweine	1875er Schalksberg	0.05837 g	Schwefelsäure (SO <sub>3</sub> )
-	1878er Leisten	0.05494 g	- -
-	1878er Schalksberg	0.05878 g	- -
Weissweine	1878er Stein, Traminer	0.04946 g	Schwefelsäure (SO <sub>3</sub> )
-	1878er - , Riesling	0.03754 g	- -
-	1878er Leisten, -	0.08986 g	- -
-	1878er - , -	0.04950 g	- -
-	1878er - , -	0.07761 g	- -
1878er	Schalksberg, Riesling	0.03989 g	Schwefelsäure (SO <sub>3</sub> )
1878er	Lämmerberg, -	0.04883 g	- -
1876er	Stein, -	0.06112 g	- -
1876er	Leisten, -	0.04282 g	- -
1876er	- -	0.05259 g	- -
1875er	Stein, -	0.07819 g	- -
1875er	Leisten, -	0.06222 g	- -
1875er	- -	0.07157 g	- -
1875er	Lämmerberg, -	0.07734 g	- -
1874er	Stein, -	0.06302 g	- -
1874er	Schalksberg, -	0.08659 g	- -

Die untersuchten Rothweine waren nicht geschwefelt. Bei südlichen Weinen wurden die folgenden Schwefelsäuremengen (SO<sub>3</sub>) gefunden:

- No. 1. Madeira 0.0836 g SO<sub>3</sub>,
- No. 2. Xeres 0.0958 g -
- No. 3. Madeira 0.1024 g -
- No. 4. Madeira 0.1192 g - .

Die hohen Zahlen für diese Weine rühren nach einem vom deutschen Consul in Cette an den Verfasser gerichteten Schreiben von der Behandlung des Weines und der Bodenbeschaffenheit her.

Die Bestimmung geschah stets direkt in dem mit Salzsäure angesäuerten und mit kochendem Wasser stark verdünnten Weinextrakte.

Proskauer.

**Methode zur Bestimmung von Chlor-Cyan-Ferrocyan- und Rhodanwasserstoffsäure nebeneinander** von W. Borchers (*Repert. d. analyt. Chemie* 1881 130). 10—20 g des Salzgemenges werden zu einem Liter gelöst und in einer Probe davon die Gesamtmenge der drei Säuren durch Silberlösung bestimmt. Darauf werden aus einer zweiten Portion durch die eben festgestellte, zur Fällung gerade ausreichende Menge Silberlösung die Säuren niedergeschlagen und der noch feuchte Niederschlag mit Salpetersäure von 1.37—1.40 specifischem Gewicht gekocht. Das ungelöst gebliebene enthält alles Chlor als Chlorsilber, die davon durch Filtration zu trennende Flüssigkeit eine dem Rhodan äquivalente Menge Schwefelsäure und eine dem Cyan äquivalente Menge Silbernitrat. In derselben wird zuerst die Schwefelsäure durch Fällern mit Bariumnitrat ermittelt, und im Filtrat davon das in Lösung befindliche Silber, welches dem Rhodan und Cyan entspricht, festgestellt (nach Volhard). Aus der Differenz der erlangten Daten ergibt sich das Cyan. Bei Anwesenheit von Ferrocyan wird dieses zuerst durch eine chlorfreie Eisenoxylösung entfernt und das Filtrat wie oben behandelt.

Proskauer.

**Ueber rosanilinsulfosaures Natron als Weinfärbemittel** theilt R. Kayser (*Repert. d. anal. Chemie* No. 9, 131) einige Beobachtungen mit, woraus hervorgeht, dass sich dasselbe durch sein Verhalten zu Mineralsäuren und zu Ammoniak von Fuchsinlösungen unterscheidet. Ferner färbt sich Wolle in mit Weinsäure oder Essigsäure übersättigter Lösung roth, welche Farbe in mässig concentrirter Salzsäure, nicht wie bei mit Fuchsin gefärbter Wolle in Gelb übergeht. Sonst zeigen die Rosanilinsäurelösungen fast das gleiche Verhalten, wie Fuchsin. Nach dem Verfasser kann diese Säure im Weine nur übersehen werden, wenn man, wie es vielfach geschieht, ausschliesslich mit Amylalkohol in ammoniakalischer Lösung ausschüttelt.

Proskauer.

**Ueber Löthrohruntersuchungen mineralischer Substanzen** von E. J. Chapman (*Berg- und Hüttenz. Zeit.* 1881, No. 23 und 24). Der Verfasser giebt eine Anleitung zur Löthrohranalyse der Mineralien, um systematisch zuerst die elektronegativen, dann die elektropositiven Bestandtheile aufzusuchen.

Mylius.

**Ein Schwefelwasserstoffapparat** lässt sich nach P. Hart (*Chem. News* 43, 191) aus zwei zollweiten Probirrohren herstellen, deren eine engere mit Gasleitungsrohr verbundene am Boden mit einem Loch versehen, in die andere geschoben und mit Gummischlauch an dieselbe passend befestigt wird, so dass sie schiebbar bleibt. Die äussere Röhre wird mit Säure, die innere mit Schwefeleisen beschickt.

Mylius.