

## Referate.

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Ueber die spezifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution** von R. Příbram und Al. Handl (*Monatsh. f. Chem.* II, 643—715). In der sehr ausführlichen Abhandlung besprechen die Verfasser die Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Durchflusszeiten (»spezifische Zähigkeit«) einer grossen Zahl flüssiger Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen und ziehen aus den gefundenen Resultaten eine Reihe theilweise auf unsicherem Boden ruhender Schlüsse, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Pinner.

**Ueber die Diffusion fester Körper in feste Körper** von Alb. Colson (*Compt. rend.* 93, 1074). Erhitzt man ein in Kienruss eingebettetes Eisenblech, so durchdringt nicht nur die Kohle das Eisen, es allmählich in Stahl, schliesslich in Gusseisen verwandelnd, sondern es diffundiren auch merkbare Eisenmengen in die Kohle. Bei genügend langem Erhitzen findet diese Diffusion schon bei 250° statt. Erhitzt man einen in Kienruss eingebetteten Klavierdraht in der Reduktionsflamme zur Rothgluth, so verliert derselbe an Gewicht. Platin zeigt bei gleicher Behandlung absolut nicht diese Eigenschaft. Platin vermag sich nicht mit Kohle zu verbinden, und es findet daher auch bei festen Körpern eine Diffusion nur dann statt, wenn sie auf einander zu reagiren vermögen. Ferner verliert reines Silber, wenn man es in reinem trockenem Chloralkali erhitzt, an Gewicht, und man beobachtet, wenn man bei Lichtzutritt arbeitet, dass das Alkalichlorid in Folge der Aufnahme von Chlorsilber braun wird. Unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs hat sich freies Alkali gebildet. Erhitzt man im Kohlen säurestrom ein polirtes Stück künstlichen Schwefeleisens auf einem Kupferblech, so gehen kleine Quantitäten Schwefel vom Eisen auf das Kupfer über. Wenn man endlich in einem Kohlentiegel einen von Kalk bedeckten Klavierdraht erhitzt, so nimmt der Draht an Gewicht zu und man kann im Eisen Calcium nachweisen. (Vergl. übrigens Marsden, *diese Berichte* XIV, 1193.)

Pinner.

**Constitution der complexen aus der Wolframsäure entstehenden Mineralsäuren** von D. Klein (*Bull. Soc. chim.* **36**, 527 bis 549). Verfasser weist auf die Analogie zwischen den isomeren Kieselduodeciwolframat und Wolframsilicaten ( $12\text{WO}_3 \text{SiO}_2 \cdot 4\text{M}_2\text{O} + n$  resp.  $n_1\text{Aq}$ ) einerseits und den Boroduodeciwolframat ( $12\text{WO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{R}'\text{O} + m\text{Aq}$ ) und Wolframboraten ( $9\text{WO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{R}_2'\text{O} + m_1\text{Aq}$ ) andererseits hin. Die beiden ersteren sind beständig gegen starke Säuren; nur durch starke Basen (Kali, Natron u. s. w.) zerfallen sie in Parawolframat und Kieselsäure; Boroduodeciwolframate liefern durch anhaltendes Kochen mit Säuren Wolframsäurehydrat und beständige Wolframborate. Alle Wolframborate geben mit überschüssigem Alkali Parawolframat und Polyborate. Die hypothetische, noch nicht isolirte Parawolframsäure,  $5\text{H}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + x\text{Aq}$ , scheint 8 durch Basen und 2 durch Basen oder Säurereste ersetzbare Hydroxyle zu enthalten. Werden alle 10 durch Basen ersetzt, so erhält man Metawolframate, werden zwei davon durch Säurereste ersetzt, so entstehen die genannten complexen Mineralsäuren. — Weitere Aufschlüsse über die Constitution werden vom Studium des thermischen Verhaltens dieser Verbindungen erhofft.

Gabriel.

**Ueber die colloïdale Wolframsäure und ihre Analogie mit Parawolframsäure** von D. Klein (*Bull. soc. chim.* **36**, 643—644). Die colloïdale Wolframsäure Graham's ist vielleicht die noch unbekanntere Parawolframsäure,  $12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Wird erstere nämlich bei  $200^\circ$  getrocknet, so verliert sie Wasser und der Rückstand hat die Zusammensetzung  $12\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (oder Multiplum). Die complexen Verbindungen der Parawolframsäure (Kieselduodeci- und Borwolframate) scheinen ein loses Wassermolekül zu enthalten; das gleiche müsste alsdann auch für die colloïdale Wolframsäure der Fall sein.

Gabriel.

**Zur Chemie der Platinmetalle** von Th. Wilm (*Protok. d. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 517 und 560). Wenn man zur Darstellung reinen Palladiums die gewöhnliche Methode benutzt, d. h. aus der Lösung des Erzes, nach vorheriger Ausscheidung des Platins als Platinsalmiak, die übrigen Metalle durch Zink oder Eisen fällt, dann dieselben in Salpetersäure löst, um das Palladium wieder mittelst Quecksilbercyanid zu fällen, und das vermeintliche Cyanpalladium glüht, so erhält man nach dem Schmelzen im Knallgase einen Regulus von Palladium, der fast 20 pCt. Platin und ausserdem noch Iridium und Rhodium enthält. Der Regulus ist sehr spröde; durch Ausklopfen aus demselben erhaltenes Blech wird beim Glühen im Bunsen'schen Brenner ganz uneben und bedeckt sich bald mit Blasen. Um reines Palladium zu erhalten, muss man folgendermaassen verfahren: Das nach der Fällung des Platins als Platinsalmiak erhaltene Filtrat wird

mit einem Ueberschuss von Ammoniak gekocht und dann die abfiltrirte, viel Kupfer enthaltende Lösung mit Salzsäure behandelt. Hierbei scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag aus, der je nach der vorhandenen Menge der anderen Platinmetalle entweder aus dem fast reinen Palladoammoniums Salze,  $\text{Pd Cl}_2 \cdot 2 \text{N H}_3$ , besteht, oder schmutzig gelb ist und dann noch das Rhodiumsalz,  $\text{Rh Cl}_3 \cdot 5 \text{N H}_3$ , enthält. Diese letztere Verbindung ist in kaltem wässrigem Ammoniak unlöslich. Daher wird aus der ammoniakalischen Lösung bei wiederholter Fällung mit Salzsäure vollkommen reines  $\text{Pd Cl}_2 \cdot 2 \text{N H}_3$  ausgeschieden, welches ein hellgelbes, leichtes, krystallinisches, aus fiederförmig gebogenen Nadeln bestehendes Pulver bildet. Wird das vom ersten Niederschlage des Palladiumsalzes erhaltene Filtrat, das die übrigen Metalle wahrscheinlich als complicirte Ammoniumverbindungen enthält, eingeengt, so scheidet sich beim Erkalten ein rothgelbes Pulver aus, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Ammoniaklösung und durch Fällung mit Salzsäure die vollkommen reine Rhodiumverbindung  $\text{Rh Cl}_3 \cdot 5 \text{N H}_3$  in kleinen, blitzenden, hellgelben Prismen erhalten werden kann.

Jawein.

**Ueber Sulfurylhyperoxyd** von D. Mendelejew (*Protok. d. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 561). Da die Ueberschwefelsäure von Berthelot sowohl ihrer Entstehung nach, als auch den ihr eigenen Reaktionen und Eigenschaften nach vollkommen den eigentlichen Hyperoxyden, dem  $\text{H}_2 \text{O}_2$  und  $\text{Ba O}_2$ , entspricht, so ist auch die Benennung Ueberschwefelsäure nicht richtig gewählt, was jedoch ganz erklärlich ist, da ja das  $\text{Mn O}_2$  und  $\text{Pb O}_2$ , die durchaus nicht den Charakter eines Hyperoxyds besitzen und Salze bilden, auch Hyperoxyde genannt werden. Richtiger wäre es, letztere Dioxyside zu nennen. Die höchste Oxydationsstufe der Chroms, die blaue Verbindung,  $\text{Cr}_2 \text{O}_7$ , dagegen muss als ein Hyperoxyd des Chroms oder als Chromylhyperoxyd angesehen werden. Will man also der Ueberschwefelsäure eine ihrem Charakter entsprechende Benennung geben, so muss sie Sulfuryl- oder Schwefelhyperoxyd genannt werden. Nimmt man diese Betrachtungsweise an, so erhält man folgendes Schema für die möglichen Oxyde der Elemente: Ein Element giebt, den ihm innewohnenden Eigenschaften entsprechend, entweder eine Base oder eine Säure (nur wenige Elemente geben indifferente Oxyde), welche die Fähigkeit besitzen, Salze zu bilden, die dem Typus des Wassers entsprechen und nach denen die sogenannte Werthigkeit der Elemente oder ihre Stelle im System der Elemente bestimmt wird. Nur nach der Bildung des höchsten Salze bildenden Oxyds können die Elemente noch weiter ein Hyperoxyd, dem Typus des Wasserstoffhyperoxyds entsprechend, bilden. Es ist gar kein Grund vorhanden zur Annahme, dass Wasserstoff, Baryum und a. m. noch höhere Oxydationsstufen

bilden könnten und dann vielleicht wieder Säuren geben würden. Das Sulfurylhyperoxyd bestätigt vollkommen die eben angeführte Voraussetzung und lässt erwarten, dass noch für viele andere Elemente ähnliche, eigenthümliche Hyperoxyde entdeckt werden.

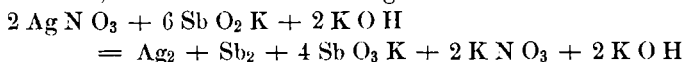
Jawein.

**Ueber Chromocyankalium** von H. Moissan (*Compt. rend.* 93, 1079). Setzt man zu einer Lösung von essigsauerm Chromoxydul Cyankaliumlösung im Ueberschuss, so scheidet sich unter starker Erwärmung ein grüner Niederschlag aus, während die Flüssigkeit sich intensiv gelb färbt. Ueberlässt man die Masse 8 Tage sich selbst, so scheiden sich meist hellgelbe Nadeln in reichlicher Menge ab. Durch Auflösen in destillirtem Wasser und Verdampfen bis zur Krystallisation erhält man das Salz  $K_4 Cr Cy_6$  in hellgelben Krystallen, die bei  $20^\circ$  in etwa 3 Theilen Wasser sich lösen, an der Luft vollkommen haltbar sind, beim Erhitzen in Stickstoff, Cyankalium und kohlehaltiges Chrom zerfallen, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt Kohlenoxyd, mit verdünnter Schwefelsäure Blausäure liefern, durch Oxydationsmittel in Chromicyankalium übergehen, also vollständig wie Ferrocyanalium sich verhalten. Die Lösung des Salzes zeigt bei spectrokopischer Beobachtung völlige Absorption des Violet, schwächere Absorption des Blau und drei dunkle Streifen im Grün. Mit Mangan-, Zink- und Cadmiumsalzen giebt die Lösung einen weissen, mit Blei- und Silber-salzen einen gelben, mit Chromoxydulsalzen einen schwärzlichen, mit Eisenoxydulsalzen einen charakteristischen, orangerothern Niederschlag. Es schmeckt wie Blutlaugensalz und ist ebenso wenig giftig wie dieses.

Pinner.

**Studien über das Silberoxydul** von W. Pillitz (*Zeitsch. anal. Chem.* 21, 27). Die Silberverbindungen sind alle mit Ausnahme des Silberoxyduls mit Hilfe des einwerthigen Silberatoms in Structurformeln ausdrückbar. Es war desshalb von Interesse, das bei so verschiedenen chemischen Processen, die scheinbar so heterogener Natur sind, sich bildende Silberoxydul näher zu untersuchen, um zu ermitteln, ob der Körper  $Ag_4 O$  wirklich als chemisches Individuum existirt. Es wurde zunächst der Niederschlag untersucht, welcher durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung von Antimonoxyd in Natronlange entsteht. Wird derselbe mit Ammoniak behandelt, so bleibt das Oxydul als schwarzer Niederschlag zurück. Dieser Niederschlag ergab sich nun nach sorgfältigen Analysen, wegen deren auf das Original verwiesen werden muss, als ein variables Gemenge von metallischem Silber, metallischem Antimon und Silberoxyd. Der Process kann in der Weise gedacht werden, dass sich zunächst Silberoxyd ausscheidet, und das Antimonoxyd in der alkalischen Lösung, theils auf Kosten des Silberoxyds, theils mittelst seines eigenen Sauerstoffs, in Antimon-

säure verwandelt wird, wobei ein Theil des Antimonoxyds zu Metall reducirt wird, etwa nach der Gleichung:



Ein Theil des Silberoxyds fällt indess unverändert nieder. Die bisher angenommene Reaktion nach dem Schema:

$$4 \text{AgNO}_3 + \text{SbO}_2\text{K} + 4 \text{KOH} = \text{SbO}_3\text{K} + \text{Ag}_4\text{O} + 4 \text{KNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

entbehrt jeder Begründung. Die Entscheidung, ob Antimon mit dem Silber in Form einer chemischen Verbindung vorhanden ist, sowie die Untersuchung der übrigen Reaktionen, bei welchen sich das sogenannte Silberoxydul bildet, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.      wll.

### Organische Chemie.

**Ueber Amidosäuren mit bivalenten Alkoholradikalen und Ueber Aldehydosulfite der Amine und Amidosäuren** von H. Schiff (*Gazz. chim.* XI, 451—468, s. *diese Berichte* XIV, 2827 u. 2828).

**Ueber  $\beta$ -Chlorallylchlorür ( $\text{CHCl}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{Cl}$ ) und einige Derivate desselben** von P. van Romburgh (*Bull. soc. chim.* 36, 549 bis 557). Hübner und Geuther (*Jahresber.* 1860, 305) erhielten aus Acrolein und Phosphorpentachlorid Acroleinchlorür (Allylidenchlorid)  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CHCl}_2$ ; als Nebenprodukt entsteht ein Isomeres (Sdp. 102°), welches nach Geuther (*ibid.* 1864, 333) mit Reboul's Dichlorglycid (*ibid.* 1860, 460) identisch sein soll. Da sich letzteres indess als ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorallylchlorid (Sdp. 94° resp. 106°) ergeben hat (vgl. Friedel und Silva, *diese Berichte* V, 649; Henry, *ibid.* 187 und 965), so hat Verfasser die Hübner-Geuther'schen Versuche wieder aufgenommen. Zur Darstellung grösserer Mengen Acroleins werden in einem Digestionskolben mit rundem Boden von circa 1.5 l Capacität 100 g Kaliumhydrosulfat und 50 g (zuvor auf 170° erhitztes) Glycerin eingetragen und erwärmt. An den Kolben schliesst sich ein Kühler und eine mit Eis gekühlte Vorlage mit Abzugsrohr. Nach Vollendung der Reaktion wird das Destillat in einem Scheidetrichter von der unteren, wässrigen Schicht befreit und in Eis gekühlt aufbewahrt. Der noch warme Kolben wird von Neuem mit den gleichen Gewichtsmengen beschickt, erhitzt u. s. w. und man kann auf diese Weise, da nur die erste Portion sich aufbläht, in demselben Kolben 300 g Glycerin umsetzen. Aus den wässrigen Schichten des Destillats werden durch Erhitzen auf dem Wasserbad noch ziemlich bedeutende Mengen Acrolein isolirt und mit der Hauptmenge vereint, durch Schütteln mit Bleioxyd, Destillation, eintägige Berührung mit

Chlorcalcium und Absieden gereinigt. Die Ausbeute betrug 33—35 pCt. des Glycerins. Das Produkt zeigte sich in 200 mm langer Schicht optisch völlig inaktiv; es wurde mit Phosphorperchlorid behandelt und zur Abscheidung der niedrig siedenden Antheile auf 120° erhitzt, darnach Destillat und Rückstand mit viel kaltem Wasser von Phosphoroxychlorid befreit. Hat man einen Ueberschuss von Phosphorchlorid angewandt, so ist der Rückstand wenig gefärbt, andernfalls braun oder verkohlt. Aus dem unter 120° siedenden Antheil ward durch sehr lang fortgesetzte Fraktionirung Allylidenchlorid,  $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CHCl}_2$ , Sdp. 85° (mit allen seinen Eigenschaften; es zeigte sich in 200 mm langer Schicht inaktiv) und eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 109—110° isolirt. Letztere besitzt der Analyse und Dampfdichte zufolge die Formel  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ , die Dichte 1.226 bei 15° und ist inaktiv. Den Eigenschaften nach scheint sie identisch mit Friedel und Silva's  $\beta$ -Chlorallylchlorid,  $\text{CHCl} : \text{CH} . \text{CH}_2\text{Cl}$  (Sdp. 107°, spec. Gew. 1.25 bei 15° und 1.218 bei 25°), welches aus symmetrischem Dichlorhydrin und Phosphoroxychlorid oder Phosphorsäureanhydrid (vgl. Hartenstein, *Jahresber.* 1873, 328) erhalten wurde. Letzterer Autor gab den Siedepunkt zu 109°, die Dichte zu 1.233 bei 17.5° an (der Verfasser findet 110° bei Wiederholung der Versuche) und stellte die Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} . \text{C} . \text{CH}_2\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$  auf. Um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden hat Verfasser die bei 109—110° siedende Substanz in das Chloradditionsprodukt übergeführt: ist letztere Formel richtig, so muss ein  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropylenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl} . \text{CCl}_2 . \text{CH}_2\text{Cl}$ , nach ersterer ein  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropylidenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl} . \text{CHCl} . \text{CHCl}_2$ , entstehen, welches sich auch durch Anlagerung von  $\text{Cl}_2$  an Allylidenchlorid,  $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CHCl}_2$ , bilden kann. Der Versuch zeigte, dass sowohl aus Allylidenchlorid wie aus der bei 109—110° siedenden Flüssigkeit das nämliche Tetrachlorid,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$  [Sdp. 179—180°, Dichte 1.521 bei 15° (inaktiv) — es entsteht auch aus Hartenstein's Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ , während Hübner den Siedepunkt zu 171°, Fittig und Pfeffer, *Jahresber.* 1865, 504, zu 164° angeben] hervorgeht, so dass also die bei 109—110° siedende Flüssigkeit als  $\beta$ -Chlorallylchlorid aufzufassen ist. Allylidenchlorid verwandelt sich mit gesättigter Salzsäure 10 Stunden auf 100° erhitzt auf noch zu erklärende Weise in  $\beta$ -Chlorallylchlorid. Aus letzterer Substanz wird durch 30stündige Digestion mit einer zur Umsetzung genügenden Menge Kalilauge  $\beta$ -Chlorallylalkohol,  $\text{CHCl} : \text{CH} . \text{CH}_2\text{OH}$ , gewonnen: das Reaktionsprodukt reagirt sauer, ist braun und bildet zwei Schichten; aus der unteren, wässrigen wird durch überschüssige Potasche der gelöste Antheil des gebildeten Alkohols abgeschieden und mit der Hauptmenge vereint, getrocknet und mehrfach fraktionirt. Der Alkohol siedet bei 153°, besitzt die Dichte 1.162 bei 15°, schmeckt

brennend, pfefferartig und zieht auf die Haut gebracht Blasen. Der Chlorgehalt sowohl dieser Substanz wie des vorher genannten Tetrachlorids,  $C_3H_4Cl_4$ , konnte nicht nach Carius (5 Stunden bei 240 bis 250°), sondern musste nach Liebig durch Glühen mit Kalk bestimmt werden.

Gabriel.

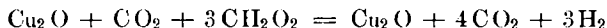
**Ueber die Zersetzung der ameisensauren Salze bei Gegenwart von Wasser** von J. Riban (*Compt. rend.* 93, 1082). Verfasser hat bei Fortsetzung dieser Versuche, über deren ersten Theil in *diesen Berichten* XV, 77 referirt worden ist, der Zersetzung des ameisensauren Kupferoxyds besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Erhitzt man eine Lösung von Kupferformiat zum Kochen, so scheidet sich ein hellgrünes, unlösliches Krystallpulver, basisches Kupferformiat,  $Cu(CH_2O_2)_2 \cdot 2CuO_2H_2$ , ab. Bei fortgesetztem Kochen wird dieses Salz allmählich unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Kupferoxydul zerlegt. Dasselbe findet statt, wenn man Kupferformiat lange Zeit (ca. 200 Stunden) in geschlossener, luftleerer Röhre auf 100° erhitzt, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung erfolgt:



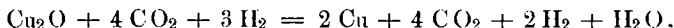
Ausserdem entstehen 4—5 Volumprocent Wasserstoff, Spuren von metallischem Kupfer, aber kein Kohlenoxyd. — Bei 175° findet dagegen, je nach der Dauer des Erhitzens, eine Reihe von Reaktionen statt. So erhält man nach

	1 St.	3 St.	9 St.	24 St.	36 St.	49 St.	72 St.	99 St.	119 St.
CO <sub>2</sub>	27.0	40.7	76.7	82.1	91.4	92.0	91.6	90.9	89.6
H	5.3	19.9	52.7	57.7	59.8	57.6	48.7	48.5	48.4

Wie man sieht, entsteht zunächst nur wie beim Erhitzen auf 100° Kohlensäure (neben Kupferoxydul), letzteres aber beginnt seinerseits (nach Riban lediglich durch Contactwirkung) auf die freie Ameisensäure zu reagieren und zersetzt dieselbe zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, so dass schliesslich nach der Gleichung:

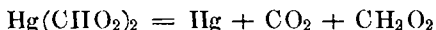


auf 8 Volume CO<sub>2</sub> 6 Volume H entstehen. Während dieser Zeit (24 Stunden) bleibt das entstandene Kupferoxydul fast völlig intact, dann aber d. h. sobald sämmtliche freie Ameisensäure verschwunden ist, wirkt der Wasserstoff reducirend auf das Kupferoxydul:



und es vermindert sich die Menge des Wasserstoffs der Kohlensäure gegenüber wiederum, bis das Verhältniss beider wie 1:2 ist, was nach ungefähr 72 Stunden erreicht ist. Durch besondere Versuche hat dann Hr. Riban dargethan, dass beim Erhitzen von Kupferoxydul mit verdünnter Ameisensäure in den ersten 24 Stunden das Oxydul fast völlig unverändert bleibt, während die Säure völlig zersetzt wird und dass bei weiterem Erhitzen auf 175° der entstandene Wasserstoff

wieder allmählich verschwindet und metallisches Kupfer gebildet wird. — Ameisensaures Quecksilber wird beim Erhitzen auf 175° lediglich in metallisches Quecksilber, Kohlensäure und Ameisensäure:



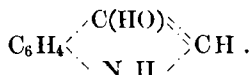
zerlegt. Dagegen vermag das beim Erhitzen von Silberformiat zunächst entstehende metallische Silber die frei gewordene Ameisensäure ebenfalls in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  zu zersetzen.

Pinner.

**Ueber die Zersetzung einiger essigsaurer Metallsalze bei Gegenwart von Wasser. Erzeugung mancher Minerale in Krystallen** von J. Riban (*Compt. rend.* 93, 1140). Wie früher das Verhalten der ameisen-sauren Salze beim Erhitzen mit Wasser auf 175°, hat Hr. Riban jetzt das der Acetate untersucht und gefunden, dass diese weit beständiger sind, dass zwar bei den Salzen der Metalle der Magnesiumgruppe eine partielle Zerlegung des Salzes in sich ausscheidendes Oxyd und freie Säure eintritt, dass jedoch ein Zerfall der Essigsäure in  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  niemals eintritt. Freilich können durch Einwirkung des Metalloxyds in sekundärer Reaktion gasförmige Produkte auftreten. So liefert das essigsäure Eisenoxydul beim Erhitzen neben schwarzem Eisenoxydul geringe Mengen (2—5 ccm) Wasserstoff, herrührend von der Zersetzung des Wassers durch das Eisenoxydul. Das essigsäure Uranoxyd liefert gut krystallisiertes Uranoxyd,  $\text{U}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in hexagonalen Prismen. Kupferacetat liefert nach langem Erhitzen Kupferoxydul in glänzenden Krystallen und Kohlensäure, Silber- und Quecksilberacetat metallisches Silber resp. Quecksilber und Kohlensäure.

Pinner.

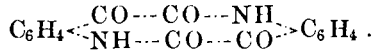
**Zur Uebersicht der Indigogruppe** von N. Ljubawin (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 558). Als Basis der Indigogruppe muss das zu den Pyrrolen gehörige Indol betrachtet werden. Alle übrigen Indigoverbindungen werden dann Substitutionsprodukte sein, welche infolge von Ersetzung des Wasserstoffs durch verschiedene Elemente entweder aus dem Indol,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ , oder dem (hypothetischen) Hydrindol,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$ , oder dem Diindol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , entstanden sind. Zu den substituirten Indolen gehören: das Indoxyl,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ , die Indoxylsäure,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$ , und das Aethylindoxyl,  $\text{C}_8\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}$ . Für das Indoxyl, welches sich zum Indol ebenso verhält wie das Phenol zum Benzol, muss die Strukturformel von Baumann angenommen werden:



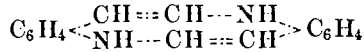
Die von Baeyer durch Reduktion der Nitrosoäthylindoxylsäure erhaltene Amidoverbindung ist wahrscheinlich eine Hydrazinverbindung. Zu den substituirten Hydrindolen gehören: das Oxindol, das Dioxindol und das Isatin. Dem Isatin entspricht höchst wahrscheinlich die ver-



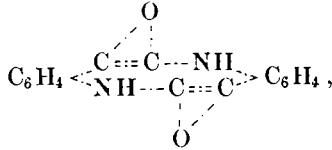
doppelte Molekularformel  $C_{16}H_{16}N_2O_4$  und die Struktur desselben ist folgende:



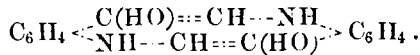
Als Diindol, welchem aller Wahrscheinlichkeit die Struktur:



zukommt, muss das Indolin von Schützenberger angesehen werden. Das Indigotin und der weisse Indigo müssen Substitutionsderivate des Diindols sein. Die Constitution des Indigotins lässt sich am wahrscheinlichsten durch folgende Formel ausdrücken:



nach welcher dasselbe ein Oxyd sein würde, ganz analog dem Allylenoxyd. Dem weissen Indigo entspricht wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}N_2O_2$  und die Strukturformel:



Er ist also ein Polymeres des Indoxyls.

Jawein.

**Eine Berichtigung** von N. Ljubawin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 560). In Anbetracht der Erwähnung des vom Verfasser dargestellten »Valeridins«,  $C_{10}H_{19}N$ , in einer Arbeit von Lipp (*diese Berichte* XIV, 1749) macht Ljubawin darauf aufmerksam, dass das in einer vorläufigen Mittheilung beschriebene Valeridin (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1871, 220) später als Diamylamin,  $C_{10}H_{23}N$ , erkannt wurde (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1873, 343)

Jawein.

**Anleitung zur Bestimmung der Isomerie von Alkoholen und Säuren mit Hilfe von Aetherifikationsdaten** von N. Menschutkin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 562). Zur Bestimmung der Isomerie organischer Verbindungen werden 3 Methoden angewandt: die synthetische, die analytische und eine Methode, welche man die Methode ähnlicher Umwandlungen nennen könnte. Bei Anwendung der letzteren werden die sich bei ähnlichen Reaktionen isomerer Verbindungen bildenden Produkte entweder qualitativ oder quantitativ untersucht. Als erster Fall einer Anwendung der quantitativen Methode ähnlicher Umwandlungen ist nun die Bestimmung der Isomerie von Alkoholen und Säuren nach der Geschwindigkeit und Ausdehnung der Esterbildung anzusehen. Bei Ausführung dieser Methode wird der zu untersuchende Alkohol oder die Säure mit einer äquivalenten Menge von Essigsäure resp. Isobutylalkohol zusammengebracht, dann unter den erforderlichen Bedingungen die

Anfangsgeschwindigkeit und die Grenze der Aetherifikation bestimmt und nun eine Vergleichung der erhaltenen Data mit denjenigen an- gestellt, welche schon früher für bekannte Alkohole und Säuren festgestellt sind. Diese Data und genauere Angaben über die Ausführung sind in *diesen Berichten* X, 1728, 1898; XI, 1507, 2117, 2148; XII, 2168; XIII, 1812 zu finden. Vergleicht man die Anwendbarkeit der neuen Methode mit derjenigen des Oxydationsverfahrens, so lässt dieselbe, wenn nur genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt, z. B. die Be- stimmung der Isomerie ungesättigter und zweiatomiger Alkohole sehr gut zu, während das Oxydationsverfahren in diesen Fällen noch nicht anwendbar ist. Als wichtiger Vorzug der neuen nicht viel Zeit er- fordernden Methode muss hervorgehoben werden, dass zur Ausführung derselben nur 2 g des zu untersuchenden, wasserfreien Alkohols oder 3—4 g der Säure erforderlich sind. Nicht anwendbar ist sie nur in den Fällen, wenn der entstehende Ester bei der Versuchs- temperatur zersetzbar ist. — Ein hervorragendes Interesse gewinnen die Aetherifikationsdata noch dadurch, dass sie die Möglichkeit ge- wahren, die bei der Reduktion ungesättigter Säuren z. B. stattfindende Anlagerung der Wasserstoffatome zu verfolgen (*diese Berichte* XIV, 2632). Noch viel wichtiger sind jedoch die Fälle, in welchen die Anlagerung zweier Wasserstoffatome an ein Kohlenstoffatom zu beobachten ist, wodurch also die Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs bewiesen wird (*diese Berichte* XIV, 163 und 2631).

Jawein.

**Einfluss der Wärme und der Menge des Glycerins auf die Zersetzung der Oxalsäure** von Lorin (*Compt. rend.* 98, 1143). Verfasser erwähnt eine Reihe von Darstellungen von Ameisensäure, aus denen hervorgeht, dass die Menge des Glycerins ohne erhebliche Verminderung der Ausbeute auf eine sehr kleine Quantität reducirt werden kann und dass beim vorsichtigen Erwärmen der Oxalsäure allein man mehr als  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Menge Ameisensäure zu erhalten vermag.

Pinner.

**Synthese einiger neuer organischer Körper mit Hilfe der Elektrolyse des Wassers und verschiedener saurer, alkalischer und alkoholischer Lösungen mit Kohlelektroden** von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XI, 468—480). Die Verfasser machen weitere, ins Einzelne gehende Mittheilungen über den schon berührten Gegenstand (vergl. *diese Berichte* XIV, 2241), von denen noch folgendes hervorzuheben ist. Der Graphit unterscheidet sich bei seiner Anwendung als positive Elektrode für alkalische Lösungen von künstlicher Kohle dadurch, dass er eine schwarze Lösung liefert, während Kohle eine nach der Filtration fast farblose Flüssigkeit entstehen lässt. — Die schwarze Substanz, in welche die als positive Elektrode verwendete Kohle, zumal bei Elektrolyse von Säuren und von Wasser, in geringerem Grade von Alkalien (weil diese auf sie lösend wirken)

zerfällt, bildet ein Pulver, dessen Theilchen wie Steinkohle glänzen, ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, kaum löslich in Wasser, löslich in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure, vom specifischen Gewicht 1.7, enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und wird durch Oxydationsmittel leicht in Mellithsäure und andre Benzolcarbonsäuren verwandelt. Schon die atmosphärische Luft wirkt langsam auf die wässrige Lösung in dieser Weise ein. Besonders auffallend aber, unter Wärmeabgabe und Kohlensäurebildung, findet die Oxydation durch eine alkalische Lösung von Natriumhypochlorit statt. Wegen der leichten Umwandlung in Mellithsäure erhält der schwarze Körper den Namen Mellogen oder Mellithogen. — Bei der Elektrolyse alkalischer Phenollösung unter Anwendung von Kohle als positive Elektrode wird eine braune Flüssigkeit erhalten, aus welcher Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung einen dunkelbraunen Niederschlag fällt, der sich in den meisten Lösungsmitteln schwer löst mit Ausnahme von Aceton, Aether und Alkohol. Er ist sauer und giebt nicht krystallisirbare Salze. In alkoholischer oder alkalischer Lösung mit Silbernitrat versetzt, liefert die Substanz einen braunen Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen mit Wasser vollständig löst zu einer Flüssigkeit, welche im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden roth erscheint. Durch Kochen mit Säuren zerfällt die Substanz in ein zweites braunes Harz, dessen Silberverbindung in Lösung roth gefärbt ist und grün fluorescirt, und einen rothbraunen, in Aether löslichen Körper, welcher ebenfalls eine fluorescirende Silberverbindung bildet und wie auch der Mutterkörper alkalische Kupferlösung reducirt. Ausserdem wurde unter den Oxydationsprodukten des Phenols eine Säure von 93° Schmelzpunkt gefunden, welche alkalische Kupferlösung reducirt.

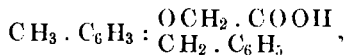
Mylius.

**Derivate des Benzylthymols** von G. Mazzara (*Gazz. chim. XI*, 433—436). Aus dem bereits beschriebenen Benzylthymol (*diese Berichte XIV*, 2834) wurde der zugehörige Methyläther als alkohollösliche, harte, glänzende, farb- und geruchlose Prismen von 89—90° Schmelzpunkt erhalten. Der Methyläther des Dibenzylthymols ist flüssig. (Letzterer wurde nicht analysirt.) Der Benzylthymol-Benzoësäureäther krystallisirt schwierig, da er sich aus übersättigter Lösung anfänglich als Oel ausscheidet, welches erst später erstarrt. Er löst sich in Alkohol und Aether, erweicht bei 60° und schmilzt zwischen 75 und 80°. — Die früher erwähnte Acetylverbindung des Bibenzylthymols zersetzt sich beim Kochen mit Alkali unter Abscheidung einer krystallisirten Verbindung von der procentischen Zusammensetzung des Bibenzylthymols, aber dem abweichenden Schmelzpunkt 112° (statt 76°).

Mylius.

**Ueber Benzyloxyphenylelessigsäure und Paramethyl-Benzyl-oxyphenylelessigsäure** von G. Mazzara (*Gazz. chim. XI*, 436—439).

Die erste der genannten Säuren  $C_6H_4 : \begin{matrix} OCH_2 \cdot COOH \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ , wurde durch Erhitzen von 12 g Benzylphenol mit 7 g Monochloressigsäure zum Schmelzen und allmählichen Zusatz von 50 g Kalilauge von 1.35 spec. Gewicht, Verdünnen mit Wasser nach dem Erkalten, Ansäuern und Uebersättigen mit kohlensaurem Ammoniak, Abfiltriren des überschüssigen Benzylphenols und Fällen mit Salzsäure als 0.5 g nach der Reinigung aus Alkohol farb- und geruchlose, in Aether und Alkohol lösliche Nadelchen vom Schmelzpunkt 100° erhalten. — Die Paramethylbenzyloxyphenylessigsäure,



wurde auf ähnliche Weise unter Anwendung von Benzylresol dargestellt. Sie bildet warzenförmige Gruppen nadliger Krystalle, welche sich in Aether und Alkohol lösen und bei 109—111° schmelzen. Die Barytsalze beider Säuren sind allem Anschein nach wasserfrei.

Mylius.

**Ueber Aethylnaphtalin und einige seiner Derivate** von C. Marchetti (*Gazz. chim.* XI, 439—442). Zur Reinigung des Aethylnaphtalins (*diese Berichte* XIV, 2241) wurde der bei 245—260° siedende Antheil in 10 Theilen heissen Weingeistes gelöst mit 1.5 Theilen Pikrinsäure versetzt und erkaltet. Der Schmelzpunkt des entstandenen Pikrats lag bei 71°. Das daraus erhaltene Aethylnaphtalin siedete bei 251°, hatte bei 0° das Volumgewicht 1.0078 und lieferte eine Monosulfosäure, deren Bleisalz krystallisirt. Das daraus erhaltene Aethylnaphtol ist nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 98°.

Mylius.

**Einwirkung von Natriumäthylat auf einige Bromverbindungen der aromatischen Reihe** von Luigi Balbiano (*Gazz. chim.* 1881, 396—419). Nach Digestion von äquivalenten Mengen Natriumäthylat und gewöhnlichem Bibrombenzol in alkoholischer Lösung bei 185—190° während 9 Stunden, wobei starke Gasabspaltung erfolgte, schied sich aus dem Röhreninhalt auf Zusatz von wenig Wasser Bibrombenzol in Flocken aus, durch mehr Wasser eine Flüssigkeit, deren von 156—233° siedender Antheil mit rauchender Salpetersäure Krystalle vom Schmelzpunkt 85—87° und ungefähr dem Stickstoffgehalt (8.81 pCt.) des Nitrophenetols, weniger lösliche vom Schmelzpunkt 125—126° und dem Bromgehalte des 1.4 Nitrobrombenzols (39.24 pCt. Br) und endlich Krystalle von gleichem Bromgehalt und dem Schmelzpunkt 43—44° des 1.2 Bromnitrobenzols lieferte. Neben den Muttersubstanzen dieser Körper war auch Essigsäure in dem ursprünglichen Reaktionsprodukt vorhanden.

Einwirkung von Bromanissäure-Aethyläther auf Natriumäthylat. Bromanissäure, sowohl nach dem Verfahren von

Cahours, wie nach Salkowsky dargestellt vom corr. Schmelzpunkt 218—218.5° (entgegen den Autoren) wurde in den bei 73.5—74° (corr.) schmelzenden Aethyläther verwandelt und letzterer mit einer Lösung der äquivalenten Menge Natrium in seiner zehnfachen Menge Alkohol am Rückflusskühler erhitzt, wodurch als Produkt nur bromanissaures Natron erhalten wurde. — Trocknes Natriumäthylat mit der äquivalenten Menge Bromanissäureäther während 20 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt lieferte nach dem Verdünnen des Produktes mit Wasser in letzterem gelöst eine sehr geringe Menge des Salzes einer Säure von 213° Schmelzpunkt und 34.36 pCt. Bromgehalt, während sich ein im Wasser unlösliches Harz abschied. Durch Destillation des letztern mit Wasserdampf wurden Krystalle erhalten, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 60—60.5° (corr.) schmolzen und den Bromgehalt des Bromanissäureäthyläthers besaßen (30.76 pCt.). Aus ihnen wurde eine bei 211.5—212° (corr.) schmelzende Säure erhalten, deren Bromgehalt (32.65 pCt.) der einer Bromanissäure war. Sie wird daher als eine der gewöhnlichen isomere Bromanissäure betrachtet. Im Zinksalz  $(C_8H_6BrO_3)_2Zn \cdot 4H_2O$ , welches bei 145° erweicht, wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt. (Das Zinksalz der gewöhnlichen Säure enthält 3 H<sub>2</sub>O und verändert sich selbst bei 180° nicht.) Durch Reduktion der Säure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam wurde gewöhnliche, bei 183—184° schmelzende Anissäure erhalten. — Durch Digestion von 2 Molekülen Natriumäthylat mit 1 Molekül Bromanissäureäther bei 170° während 20 Stunden entstand unter Zersetzung von 9 pCt. des angewendeten Aethers das in Wasser lösliche Salz einer Säure welche als Barytsalz gereinigt (letzteres ist leichter löslich als bromanissaures Baryt) aus heissem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden konnte, die in kaltem Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich sind und bei 149—150° schmelzen, nachdem sie bei 145° erweicht sind. Ihre Zusammensetzung ist allem Anschein nach  $C_{40}H_{47}Br_4O_{23}$ , die des Barytsalzes  $C_{40}H_{41}Br_4O_{23}Ba_3 + 21H_2O$ .

Mylius.

**Eine Molekularverbindung zwischen Campher und Aldehyd** von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* 36, 650—652). Wie mit Alkohol, Salpeter-, Essig-, Salzsäure u. s. w. (vgl. diese Berichte XIII, 1982) verbindet sich Campher mit Aldehyd. Die Verbindung hebt sich, wenn eine wässrige Lösung von Aldehyd mit Campher geschüttelt wird, als eine ölige Schicht an die Oberfläche, zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Componenten, indem Aldehyd entweicht, und ihre Zusammensetzung wechselt mit den Mengenverhältnissen, in denen die beiden Componenten angewandt wurden. Durch reines Wasser wird die Verbindung ebenfalls zerlegt, nicht aber, wenn selbiges gewisse Mengen Aldehyd enthält. Die Cyanverbindung des Cam-

phers ist dagegen beständig gegen Wasser (vgl. Haller, *diese Berichte* XII, 274). Aceton tritt nicht mit Campher zusammen.

Gabriel.

**Ueber Inversion des Zuckers mit Hilfe von Kohlensäure** von E. Maumené (*Bull. soc. chim.* 36, 652—653). Verfasser glaubt und hat annähernd gefunden, dass die von von Lippmann (*diese Berichte* XIII, 1522 ff.) aufgefundene Drehung einer durch Kohlensäure invertirten Rohrzuckerlösung ( $-44^{\circ}$ ) auch durch Inversion mit sehr verdünnter Säure, wie Schwefelsäure u. s. w. erreicht werden kann. Verfasser wiederholt, dass Inactose aus gleichen Gewichtstheilen (oder Aequivalenten) Zucker und (reinem, neutralem) Silbernitrat erhalten wird, was von Lippmann (loc. cit.) nicht gelang. Gabriel.

**Beiträge zur Kenntniss von Thevetia nereifolia** von J. E. de Vry (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 587, S. 457). Die enttrindeten weissen Samen enthalten 35.5 pCt. Oel von Mandelölgeschmack und 0.9148 specifischem Gewicht bei  $25^{\circ}$ , bei  $13^{\circ}$  fest werdend, in welchem A. C. Oudemans 63 pCt. Triolein und 37 pCt. Tripalmitin fand; ferner 4 pCt. Thevetin, ein krystallisirtes, das polarisirte Licht nach links ableitendes Glycosid, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit anfangs gelber, dann purpurner Farbe löst. und durch Cl. Blas untersucht worden ist.

Mylius.

**Ein blauer Farbstoff aus Thevetia nereifolia** von C. J. Warden (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 595, S. 417). Die entfetteten Samen von Thevetia nereifolia geben an Alkohol ein Chromogen ab, welches einigermaassen rein erhalten werden kann, wenn der alkoholische Auszug zur Abscheidung des Thevetins verdampft, mit Chloroform ausgeschüttelt, mit Bleiacetat, darauf mit Gerbstoff ausgefällt, durch Schwefelwasserstoff völlig entbleit, verdampft, mit Amylalkohol ausgezogen und letzterer wiederum verdampft wird. So dargestellt bildet es einen gelben amorphen Rückstand, der sich in Alkoholen und in Wasser leicht löst, und unangenehm, doch weder bitter noch sauer schmeckt. Durch Salzsäure, wenn verdünnt erst beim Kochen, wird es in einen blauen Farbstoff und Zucker gespalten. Der Farbstoff, Thevetinblau, ist ein amorphes, braunes oder schwarzes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich anscheinend unverändert in Schwefelsäure mit brauner Farbe löst, daraus durch Wasser mit blauer Farbe fällt und in Eisessig mit rothbrauner Farbe löslich ist; desgleichen in Alkalien, aus welcher Lösung es durch Säuren ebenfalls blau gefällt wird. Mit rothbrauner Farbe löst es sich in Alkohol, wenig in Benzol und Amylalkohol, nicht in Chloroform, Terpenthinöl, Aether und Schwefelkohlenstoff. Der Farbstoff hat einige Aehnlichkeit mit dem Blau der Baumwollsamensamen. Letzteres löst sich jedoch nicht in Alkalien.

Mylius.

**Abnorme Ausbildung gewisser Flächen an Citronensäure-Krystallen** von Ch Cloëz (*Bull. soc. chim.* **36**, 648—650). Wenn man einen Chlorstrom durch 100° warme Citronensäurelösung (2 Theile in 3 Theilen Wasser) leitet, so entsteht verhältnissmässig wenig chlorirtes Aceton, viel Salzsäure, und nach 8—10 tägigem Stehen scheiden sich sehr schöne, grosse Krystalle aus, welche an der Luft trübe werden. Sie zeigen alle chemischen Eigenschaften der Citronensäure. Während jedoch letztere in Folge gleichmässiger Ausbildung der Flächen  $\infty P$ ,  $\bar{P}\infty$ ,  $\bar{P}\infty$  ( $2\bar{P}\infty$ ,  $2\bar{P}\infty$ ) compact d. h. nach allen Dimensionen gleichmässig dick erscheint, tritt die vom Verfasser erhaltene Säure in sehr flachen, langen Individuen auf, indem die Flächen  $\bar{P}\infty$  stark vorherrschen, die übrigen untergeordnet sind. (Zeichnung; Winkelwerthe). Die neue Modifikation ist von der durch Marchand beim Erkalten einer stark eingegengten Citronensäurelösung erhaltenen (*Journ. pract. Chem.* **23**, 60) verschieden, da letztere  $\frac{1}{2}$ , erstere, — wie gewöhnliche Citronensäure — 1 Molekül Krystallwasser enthält. Durch die Gegenwart der Salzsäure allein scheint die veränderte Form nicht hervorgerufen werden zu können: wenigstens werden aus verdünnter reiner Salzsäure dieselben Krystallformen wie aus destillirtem Wasser erhalten.

Gabriel.

**Ueber das ätherische Oel der Angelica** von Naudin (*Compt. rend.* **93**, 1146). Verfasser hat das aus den Samen der *Archangelica officinalis* dargestellte ätherische Oel, welches angenehmen, an Angelica erinnernden Geruch besitzt, am Licht sich schnell braun färbt, die Dichte 0.872 bei 0° und das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = + 26.15^\circ$  für 200 mm hat, untersucht. Da das Oel mit grosser Begierde Sauerstoff aufnimmt und beim Erhitzen auf höhere Temperaturen sich zu polymerisiren scheint, wurde es im Vacuum fractionirt, wobei es zu  $\frac{3}{4}$  bei 87° unter 22 mm Druck überging. Dieser Theil destillirt unter normalem Druck bei 175°, ist ein Terpen  $C_{10}H_{16}$ , besitzt erstickenden Geruch, wird beim Erhitzen im geschlossenen Gefäss auf 100° dickflüssig, hat die Dichte 0.833 bei 0° und das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = + 25.16^\circ$  (200 mm). Seine Rotationskraft vermindert sich, wenn es lange Zeit auf 100°, schneller wenn es auf 180° in geschlossener Röhre erhitzt worden ist. Verfasser nennt das Terpen Terebangelen.

Pinner.

## Physiologische Chemie.

**Die Emulsion des Fettes im Chylus** von M. v. Frey (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 382—386). Der Chylus zeigt die feinste Emulsion; die Fetttröpfchen desselben sind kleiner als  $0.5 \mu$  und können nicht abgerahmt werden; die Beständigkeit der Emulsion im Chylus beruht auf dieser feinen Zertheilung des Fettes und auf der Wirkung der in der Flüssigkeit gelösten Stoffe. — Die Arbeit enthält ferner allgemeine Angaben über Emulsionsbildung (vgl. Gad, l. c. 1878, 181); nach v. Frey werden durch anhaltendes Schütteln auch von neutralem Fett mit destillirtem Wasser gute Emulsionen erhalten; der Durchmesser der Fetttröpfchen muss weniger als 0.01 mm betragen. Diese Schüttelemlusion wird nach Verfasser zerstört durch kaustische Alkalien, Trypsin und Pepsin, sowie durch concentrirte Mineralsäuren, dagegen ebenso wenig wie die im Chylus durch verdünnte Säuren, welche andere Emulsionen aufheben.

Herter.

**Ueber die Art der Einwirkung löslicher Fermente** von A. Wurtz (*Compt. rend.* 93, 1104). Hr. Wurtz hat früher nachgewiesen, dass das aus *Carica Papaya* extrahirbare lösliche Ferment sich auf Fibrin in unlöslicher Form niederschlägt, so dass es beim Auswaschen des Fibrins zurückbleibt und dasselbe bei der Digestion mit Wasser bei  $40^{\circ}$  in Lösung bringt. Wie jetzt nachgewiesen wird, zeigt Pepsin dasselbe Verhalten dem Fibrin gegenüber und ebenso vermag sowohl das Papaïn wie das Pepsin sich auch auf Caseïn niederzuschlagen und dasselbe dann bei der Digestion in lösliche, durch Salpetersäure nicht fällbare Peptone zu verwandeln.

Pinner.

**Ueber Spaltungen und Synthesen im Thierkörper** von O. Schmiedeberg (*Archiv für exp. Pathol. u. Pharmacol.* XIV, 288). Wenn Benzylalkohol mit sauerstoffhaltigem Blut tagelang in Berührung ist, so wird eine geringe Menge zu Benzoësäure oxydirt, aber nicht mehr, als wenn der Sauerstoff nur in Gegenwart von Wasser und Alkali auf den Benzylalkohol wirkt. Aus Salicylaldehyd entsteht unter diesen Bedingungen keine Salicylsäure. Sie bildet sich aber in reichlicher Menge aus beiden Körpern, wenn diese mit Blut wiederholt durch eine, dem frisch geschlachteten Thiere entnommene Niere geleitet oder mit Blut in eine Lunge gebracht werden, die durch Lufteinblasen in die Trachea künstlich ventilirt wird. Aus Toluol bildet sich unter den angegebenen Bedingungen ebenfalls, wenn auch langsam, Benzoësäure. Bei der Oxydation sind also die Gewebe in hervorragender Weise betheiligt; sie wirken aber nach der Ansicht des Verfassers nicht so, dass sie den Blutsauerstoff in eine aktive Form versetzen; denn in diesem Fall müsste z. B. der leicht oxydirbare Phosphor zuerst der Oxydation verfallen, während er sich hekanntlich



im Organismus sehr lange unverändert hält. Die Thätigkeit der Gewebe sei vielmehr so zu denken, dass sie den Wasserstoff der betreffenden Verbindungen lockern, ihn gleichsam mobil machen und zwingen, mit einem Sauerstoffmolekül unter Austritt von Wasser einen Paarling zu bilden; nicht anders, als wie sich das Benzol mit Schwefelsäure unter Wasseraustritt zu Phenolschwefelsäure, der Campher mit Glykuronsäure zu Campherglykuronsäure paart. Die Oxydation des Salicylaldehyds hätte man sich danach so zu denken, dass zunächst aus zwei Molekülen  $+ O_2$  Salicylsäureanhydrid entsteht, welches sich sofort mit dem im Ueberschuss vorhandenen Wasser zu Salicylsäure verbindet. Dass Benzol oder Phenol dem Organismus eingeführt, niemals als freies Phenol oder freies Dioxybenzol im Harn austreten, sondern immer als gepaarte Schwefelsäuren oder, wenn die Schwefelsäure des Organismus zur Paarung nicht ausreicht, als Glykuronsäuren, ist theils bekannt theils durch besondere Versuche vom Verfasser nachgewiesen worden. Aus dem Gemenge von verschiedenen Glykuronsäuren ist eine stickstofffreie, krystallinische und eine stickstoffhaltige, syrupartige abgeschieden worden. Eine Oxydation findet also niemals ohne gleichzeitige Paarung statt und das Wesen der Oxydation erscheint somit dem Verfasser als eine Synthese unter Wasseraustritt.

Schotten.

**Ueber Spaltungen und Synthesen im Thierkörper** von O. Schmiedeberg (*Archiv f. exp. Pathologie u. Pharmakol.* XIV, 379). Während aus Benzylamin beim Durchleiten desselben durch die überlebende Hundeniere weder Benzotsäure, noch Hippursäure entsteht, bilden sich beide Säuren bei dem gleichen Verfahren in der Schweinsniere. Diese Umwandlung wird durch ein von Schmiedeberg in der Schweinsniere gefundenes Ferment, das Histozyim, bewirkt. Dasselbe spaltet wahrscheinlich das Benzylamin in Benzylalkohol und Ammoniak; wenigstens wurde die Existenz dieses Alkohols als Zwischenprodukt im Blut mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen. Die Hundeniere erlangt durch Zusatz des Fermentes zum Blute ebenfalls die Fähigkeit, Benzylamin zu zersetzen. Das Histozyim vermag die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll zu spalten. Diese Thatsache ist von grosser Wichtigkeit für die Frage nach dem Ort der Hippursäurebildung. Die letztere und die Spaltung können gleichzeitig und unabhängig von einander in demselben Gewebe stattfinden. Ob mehr Hippursäure gebildet oder gespalten wird, hängt wohl einerseits von der Intensität ab, mit der die Synthese erfolgt, andererseits von der Menge des im Gewebe oder im Blute enthaltenen Histozyims. In ähnlicher Weise, wie die Spaltung des Benzylamins und der Hippursäure durch das Histozyim, hat man sich diejenigen analoger Amidverbindungen, namentlich der Amidosäuren, zu denken und die Intensität der für den Stoffwechsel nothwendigen Spaltungen hängt von der

Menge des Histozyms ab. In der That wurde durch Injektion von Histozymlösungen in das Blut von Hunden ein fieberhafter Zustand hervorgerufen, ebenso wie durch die von Al. Schmidt und Edelberg (*d. Archiv* XII, 283) ausgeführte Injektion des Fibrinfermentes. Es ist daher dem Verfasser wahrscheinlich, dass nicht das letztere, sondern ein Gehalt desselben an Histozym das ursächliche Moment der Fiebererscheinungen gewesen. — Das Histozym findet sich ausser in der Niere des Schweines reichlich im Blute desselben und in der Leber des Hundes. Zur Darstellung extrahirt man die zerhackten Organe, entweder unmittelbar mit Glycerin oder man lässt sie unter Alkohol erhärten, zieht sie mit Hilfe der Presse mit Wasser aus, fällt mit dem 8—10fachen Volum Alkohol und trocknet den Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure. Nach beiden Methoden gewinnt man indess nur einen Theil der wirksamen Substanz. Zuweilen ist die unter Alkohol erhärtete Nierensubstanz von vornherein unwirksam, namentlich, wenn man zur Entfettung Aether angewendet hat. In diesen Fällen scheint es sich um eine Zersetzung des Histozyms zu handeln. Schotten.

**Ueber den Einfluss des kohlen sauren Natrons und des kohlen sauren Kalks auf den Eiweissumsatz im Thierkörper** von A. Ott (*Zeitschr. f. Biologie* XVII, 165—183). Kohlen saures Natron, in Gaben von 2 g täglich einem Hunde eingegeben, übte keinen Einfluss auf den Umsatz der Eiweisskörper aus. Nach Eingabe von zusammen 50 g kohlen sauren Kalks binnen 8 Tagen zeigte sich eine ganz minimale Verringerung des ausgeführten Stickstoffs. Schotten.

**Ueber den Stoffverbrauch im hungernden Pflanzenfresser** von M. Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* XVII, 214—238). Bei den vom Verfasser beobachteten hungernden Kaninchen sank die Menge des ausgeschiedenen Stickstoffs in der ersten Zeit langsam, stieg aber dann wenige Tage vor dem Tode bis auf mehr als das Doppelte des bei Beginn des Hungers ausgeschiedenen. Während sie in der ersten Periode 2—3 pCt. vom Gesamtstickstoffgehalt des Thieres betrug, stieg sie endlich auf 8 pCt. Die täglich zersetzte Fettmenge nimmt im Laufe der Hungerzeit allmählich ab. Erst mit der Zeit der gesteigerten Eiweisszersetzung fällt das fast völlige Verschwinden der Fettzersetzung zusammen. In dieser letzten Periode sind statt je 10.9 g Kohlenstoff, welche früher aus der Zerlegung von 14.2 g Fett den Körper verliessen, 5.25 g Stickstoff mehr verbraucht worden, welche mit 16.3 g Kohlenstoff in 32.8 g stickstoffhaltiger Trockensubstanz verbunden waren. Statt je 43.4 g Fett sind demnach 100 g stickstoffhaltige Trockensubstanz zersetzt worden; Eiweiss und Fett scheinen sich also in diesen Quantitäten äquivalent zu sein. — Der ausgeschiedene Stickstoff wurde im Harn bestimmt, der Kohlenstoff in der Athmungsluft und im Harn. Die Differenz des Gesamtkohlenstoffs und des aus dem ausgeschiedenen

Stickstoff für die Eiweisssubstanz berechneten Kohlenstoffs ( $C = 3.11 \times N$ ) ergab die aus dem Fett stammende Kohlenstoffmenge. Der Anfangsbestand des Thieres an Stickstoff und trockenem Fleisch wurde berechnet, indem die Trockensubstanz und ihr Stickstoffgehalt im verhungerten Thier nach Entfernung des Fettes und Darminhaltes ermittelt wurden und hierzu die während der Hungerperiode ausgeschiedene Stickstoffmenge addirt wurde.

Schotten.

**Ueber die Harnsäureausscheidung bei Vögeln** von P. Caze-neuve (*Compt rend.* 93, 1155). Verfasser hat durch Versuche an Sperbern nachgewiesen, dass weder durch erhöhte, noch durch verminderte Sauerstoffzufuhr das Verhältniss zwischen Harnstoff, Ammoniak und Harnsäure in den Vogelexcrementen alterirt wird.

Pinner.

### Analytische Chemie.

**Ueber eine Verbesserung bei der aräometrischen Ablesung, zumal in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes von ausgelassenem Butterfett**, von A. Mayer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 376). Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von ausgelassenem Butterfett bei dem Kochpunkt des Wassers können gewöhnliche Glasaräometer gebraucht werden, wenn auch die erlangten Werthe wegen der Ausdehnung des Aräometers keine absoluten, sondern nur unter sich vergleichbare sind. Für feinere Messungen ist eine Barometercorrection nothwendig. Es ist nicht gleichgiltig, ob das Instrument langsam in das geschmolzene Fett einsinkt oder, nachdem es tiefer als zum endgiltigen Stand eingetaucht war, sich wieder erhebt, weil im letzteren Fall adhärende Fetttheile das Instrument schwerer machen. Der Fehler beträgt durchschnittlich 0.0004 des specifischen Gewichtes und ist zu vermeiden, indem man bei jeder Messung in gleicher Weise verfährt. Die Schwierigkeit, dass die capillar mitgehobene Flüssigkeitsschicht den wirklichen Stand des Aräometers mit blossen Auge nur zu schätzen erlaubt, empfiehlt der Verfasser dadurch zu beseitigen, dass über das Aräometer eine weitere, in Millimeter getheilte Röhre gestülpt wird, an welcher unten ein Platindraht von bekannter Länge angeschmolzen ist. Die Spitze desselben wird auf das Flüssigkeitsniveau eingestellt, dann mit dem Kathetometer abgelesen, welcher Theilstrich der Röhre sich mit einem festen Punkt der Aräometerscala, von welchem aus man die letztere auf eine Millimeterscala reducirt hat, deckt. Mittels einer kleinen Reduktionstabelle ist dann der Stand des Aräometers direct abzulesen. Die verschiedenen Ablesungen differiren nur um 0.1 mm.

win.

**Kleinere Mittheilungen** von E. Donath und J. Mayrhofer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 379). 1) Ueber die Reaktionen und die Nachweisung des Glycerins. Mit Rücksicht auf die sich stets mehrenden Anwendungen des Glycerins wurden die zur Auffindung desselben angegebenen Methoden einer Prüfung unterworfen und hier-nach folgendes Verfahren empfohlen: Die zu prüfende Flüssigkeit wird nach Zusatz einer von dem Gehalt an Zucker abhängenden Menge von gebranntem Kalk und feinem Seesand zur teigigen Consistenz abgedampft. Der Rückstand wird nach dem Erkalten pulverisirt und in einem verschlossenen Kölbchen mit 80—100 ccm einer Mischung gleicher Volume absoluten Alkohols und Aethers ausgezogen. Nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung erhält man das Glycerin zuckerfrei. Hiermit stellt man dann die Reichel'sche Glycerinreaktion an, welche schon bei Anwendung von 2 Tropfen deutlich zu erkennen ist. Man erwärmt vorsichtig mit der gleichen Menge Phenol und concentrirter Schwefelsäure bis die Bildung einer festen Masse in der Schmelze eintritt, spült vorsichtig mit etwas kaltem Wasser aus und setzt zum Rückstand einige Tropfen Ammoniak, wobei eine schönrothe Färbung eintritt. Der Rest kann weiter noch durch die grüne Färbung, welche mit Glycerin befeuchteter Borax einer Flamme ertheilt und den Eintritt der sauren Reaktion einer zugesetzten Boraxlösung geprüft werden.

2) Zur Scheidung des Cadmiums (s. *diese Berichte* XIV, 1293). Mit Rücksicht auf die Angaben von Ditte, dass Schwefelcadmium nicht in Schwefelkalium, wohl aber in Schwefelammonium in nicht unbeträchtlicher Menge löslich sei, wurden Versuche angestellt, welche zeigten, dass sich Schwefelcadmium in keinem der beiden Reagentien löst. Wohl aber geht dasselbe, wenn es durch Schwefelammonium gefällt ist, beim Auswaschen durch Filter. Da das durch fixes Alkalisulfid gefällte Cadmiumsulfid sich auswaschen lässt, ohne dass sich die Waschwasser trüben, so ist dasselbe zur Fällung des Cadmiums vorzuziehen. Sehr empfohlen wird die von Vortmann beschriebene Methode zur Trennung von Kupfer und Cadmium durch unterschwefligsaures Natron.

3) Auffindung kleiner Mengen von Nickel und Kobalt nebeneinander. Das Verfahren beruht darauf, dass Nickeloxyd mit Natronlauge und Jod gekocht unverändert bleibt, während Kobaltoxydul dabei sehr rasch in braunes Kobaltoxyd übergeht. Das ausgewaschene alkalifreie Nickeloxydul löst sich in Ammoniak und Chlorammonium schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theile auf, das Kobaltoxyd nicht. Man löst die Sulfide in möglichst wenig Salpetersäure, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und der entsprechenden Menge Jod, kocht, filtrirt, wäscht gut aus und schüttelt den Rückstand mit etwas  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  etwa 1 Minute lang. Im Filtrat wird das Nickel durch Schwefelammonium erkannt. Der Rückstand wird noch

einigemal mit Ammoniak übergossen, mit heissem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und die Lösung mit etwas festem Alkali gekocht. Nach dem Absitzen des Niederschlags entsteht die blaue Lösung von kobalt-saurem Alkali, welche sich sehr bald unter Abscheidung von braunem Kobaltoxyd zersetzt.

VIII.

**Ueber Bereitung und Verwendung der Molybdänlösung** von Kupfferschläger (*Bull. soc. chim.* **36**, 544—648). Verfasser findet, dass es ohne Belang ist, ob man die Salpetersäure in die Ammoniummolybdatlösung oder diese in jene giesst, wenn man nur mit genügender Verdünnung arbeitet und während des Zusammen-giessens beständig rührt. Der Bodensatz, welchen mangelhaft bereitete Molybdänlösungen zeigen, besteht aus gelbem Molybdänsäureanhydrid neben wenig Ammoniumnitrat: er ist durch zu starken Ueberschuss von Salpetersäure und Mangel an Wasser hervorgerufen. Hierauf empfiehlt Kupfferschläger folgende Mengenverhältnisse: 10 g Molybdänsäure werden in 15 ccm Ammoniak, welches mit 30 ccm Wasser verdünnt ist, gelöst, tropfenweise unter Umrühren in eine Mischung von 50 ccm Wasser und 50 ccm Salpetersäure eingegossen, einige Tage bei 40—50° stehen gelassen, damit sich etwa vorhandene Kiesel- und Phosphorsäure niederschlägt, darnach decantirt und in wohlverschlossenem Gefäss aufbewahrt. Bezüglich der Verwendung der Molybdänflüssigkeit stellte es sich heraus, dass es gleichgültig ist, ob man die salpetersaure sehr verdünnte Lösung der Substanz in überschüssige Molybdatlösung giebt und bei 40—45° stehen lässt, oder letztere in die salzsaure oder salpetersaure Lösung eingiesst, oder endlich ob man die salz- (resp. salpetersaure) Auflöser in eine Solution von überschüssigem (reinem!) Ammoniummolybdat eingiesst und kocht. Letzteres Verfahren ist das einfachste, weil es keine vorläufige Bereitung von Molybdänlösung verlangt. — Organische Materien dürfen nicht zugegen sein, so auch nicht Weinsäure, welche Fresenius empfahl. Gabriel.

**Ueber die Bestimmung des Kalis in schwefelsaurem Kali** von West (*Zeitzchr. anal. Chem.* **20**, 357). In Anbetracht, dass die in der Litteratur verzeichneten Methoden der Analyse des schwefelsauren Kalis selbst bei genauer Arbeit keine richtigen Resultate liefern (z. B. die Fällung mit  $\text{BaCl}_2$  und Ueberführung des überschüssigen  $\text{BaCl}_2$  durch Eindampfen und Glühen mit Oxalsäure in  $\text{BaCO}_3$ , weil  $\text{BaSO}_4$  eine grosse Menge  $\text{KCl}$  zurückhält, ausserdem beim Glühen leicht  $\text{KCl}$  verdampft), empfiehlt der Verfasser folgendes, in Stassfurt gebräuchliche Verfahren. Man löst 10 g des zu untersuchenden Salzes in einem 500 ccm Kolben mit etwa 350—400 ccm Wasser und etwa 25 ccm 25procentiger Salzsäure auf und fügt unter öfterem Aufkochen nach und nach soviel Chlorbaryum (eine fast gesättigte Lösung mit 50 ccm wässriger Salzsäure pro Liter) hinzu, dass

die Schwefelsäure gerade ausgefällt ist. Eine geringe Menge überschüssiger Schwefelsäure ist ohne Einfluss, während Chlorbaryum im Ueberschuss das Resultat erhöht. Man kann zunächst die Schwefelsäure des zu untersuchenden Salzes (durch Titriren mit Chlorbaryum und chromsaurem Kali) bestimmen und dann die berechnete Menge einer titrirten Chlorbaryumlösung dem in saurer Lösung befindlichen Kalisalze zusetzen. Dann wird wie bei der Kalibestimmung im Chlorkalium (*diese Berichte* XIV, 128) verfahren; nur muss beim Abdampfen die freie Salzsäure gänzlich verjagt werden, was namentlich bei viel Magnesia enthaltenden Salzen nicht leicht ist, und ausserdem ruft das Baryumsulfat durch Mitfällung von KCl einen Verlust hervor, der nur durch Rechnung zu corrigiren ist. Man erhält nämlich dadurch bei 100procentigem Kaliumsulfat ein um 1.1 pCt. zu niedriges Resultat. In 10 g  $K_2SO_4$  sind 4.5 g  $SO_3$ , das entspricht 13.37 g  $BaSO_4$ , welche 3 ccm einnehmen. Wenn man nun hiernach die Flüssigkeit einschliesslich des Bariumsulfats auf 503 ccm (statt 500) bringt und hiervon 20 ccm (dem 25. Theil der Flüssigkeit, entsprechend 0.4 g  $K_2SO_4$ ) zur Analyse verwendet, so erhält man ein um 1.1 pCt. zu niedriges Resultat. Durch den Versuch ist gefunden, dass jeder Cubikcentimeter des entstehenden  $BaSO_4$  ziemlich genau doppelt soviel Alkali festhält, als 1 ccm der bis zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit enthält. Hiernach berechnet man für alle Schwefelsäure enthaltenden Kalisalze zunächst aus dem Schwefelsäuregehalt des Salzes die zu erhaltende Anzahl von Cubikcentimetern Baryumsulfat und lässt die so erhaltene Zahl als Cubikcentimeter Flüssigkeit an 500 fehlen. Z. B.  $K_2SO_4$  enthält 45.9 pCt.  $SO_3 = 3$  ccm  $BaSO_4$ . Hiernach wird aufgefüllt zu 497 ccm statt 494. Das Resultat ist also zu multipliciren mit 1.006

$$= \frac{497}{494}. \quad 0.4 \text{ g reines } K_2SO_4 \text{ ergaben im Durchschnitt } 99.45 \text{ pCt. } K_2SO_4$$

(berechnet aus dem erhaltenen  $2KCl, PtCl_4$ ). Dies multiplicirt mit 1.006 gab 100.05 pCt. statt 100. Es wird besonders betont, dass auf alle Fälle an den mitgetheilten Mengenverhältnissen festzuhalten ist.

WILL.

**Die Ptomaine und ihre Bedeutung für gerichtliche Chemie und Toxicologie** von Th. Husemann (*Arch. Pharm.* 19, 415—424). In der für ein Referat nicht geeigneten Abhandlung wird auf die Häufigkeit des Vorkommens von Ptomainen, auch arsenhaltigen, in Arsenikleichen hingewiesen und unter anderem auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, dass die berühmte *Acquetta di Perugia*, welche gleichzeitig mit *Aqua Toffana* eine Rolle spielte, ihre hohe Giftigkeit zum Theil arsenhaltigen Ptomainen verdankte. Auch die vielfach geleugnete Giftigkeit der Luft in Zimmern, die mit arsenhaltigen Tapeten ausgekleidet sind, ist möglicherweise durch flüchtige, arsenhaltige Alkaloide veranlasst,

wie solche, was Selmi nachgewiesen hat, sich bei der langsamen Fäulniss arsenhaltiger Mischungen bilden können

Mylius.

**Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure** empfiehlt Ziegler (*Pharm. Centralh.* 1881, 555), um den Niederschlag von Baryumsulfat sofort abfiltrirbar zu machen und das Aufkriechen an den Gefässwänden zu vermeiden, nach der Fällung durch Chlorbaryum Silbernitrat zuzufügen. Das Chlorsilber hüllt dann den schwefelsauren Baryt ein, so dass man sogleich eine klare Flüssigkeit erhält. Nach dem Auswaschen wird das Chlorsilber mit Ammoniak ausgezogen.

Mylius.

**Thallium als Indicator bei der Zinktitrimethode** von M. Schröder (*Berg- und Hüttenmänn. Zeity.* 1882, No. 1, S. 4). Statt des Bleipapiers oder Cobaltpapiers empfiehlt sich bei der Titrirung des Zinks durch Schwefelnatrium Thalliumpapier. Dasselbe ist viermal so empfindlich wie Cobaltpapier und zeichnet sich vor dem Bleipapier dadurch aus, dass es durch Schwefelzink nicht verändert wird, wenigstens, wenn der Gehalt der Probe an freiem Ammoniak möglichst gering gehalten wird. Die Menge des in der Lösung vorhandenen Salmiaks ist von geringer Bedeutung bei Anwendung dieses Indicators.

Mylius.

**Chemische Untersuchung von zwei Proben Torfmoor aus Bad Steben bei Hof** von E. Reichardt (*Arch. Pharm.* 19, 424 bis 428). Die beiden Proben für Moorbäder verwendete Moore enthielten: Wasser 81.3 und 73.74 pCt.; die bei 110° getrockneten Erden 7.06 und 24.37 pCt. Asche; 1.54 pCt. und 1.8 pCt. Stickstoff; Schwefel im Betrage von 3.0 und 0.45 Schwefelsäure in der organischen Substanz. Die Asche enthielt 4.54 und 7.61 Eisenoxyd, 0 und 4.95 Thonerde, 0.39 und 3.55 Schwefelsäure, 1.71 und 0.76 Alkalisalze, 0 und 10.66 Thon und Sand.

Mylius.

**Ueber das Verhalten der verschiedenen Benzoësäure-Sorten des Handels und ihrer Natriumsalze gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung** von C. Schacht (*Arch. Pharm.* 19, 321). Der Verfasser fand, dass Kaliumpermanganat durch selbstgewonnene Benzoësäure aus Harz reducirt wird, durch die im Handel vorkommende »Benzoësäure aus Harz« nicht, ebensowenig wie durch die Benzoësäure aus Harn und aus Toluol. Hierauf fussend giebt er eine genaue Beschreibung, wie mit Hilfe von jenem Reagens entdeckt werden soll, ob eine Benzoësäure aus Harz oder aus anderem Material gewonnen ist. Er glaubt also aus der blossen Anwesenheit reducirender Verunreinigungen in einem Benzoësäuremuster schliessen zu können, dass die kostbarere Benzoësäure aus Harz vorliegt.

Mylius.

**Die Reaktionen der Gallenfarbstoffe** von Stefano Capranica (*Gazz. chim.* XI, 430—431 Referat). Der Verfasser hat die Reaktionen

der Gallenfarbstoffe mit einander verglichen, welche sie in Lösung mit alkoholischer Bromlösung (5 : 1000) Chlorsäure und Jodsäure (1 : 20) geben. In allen Fällen werden sie zuerst grün, dann blau, violet und endlich rothgelb gefärbt. Die grüne Lösung giebt kein Absorptionsband, die blaue ein Band im Roth, die violette eins im Roth und eins im Indigo, die schliesslich rothgelb gewordene ein Band im Blau. Die Lage dieser Bänder ist bei Anwendung eines jeden der Reagentien dieselbe. Durch diese Reaktionen unterscheiden sich die Gallenfarbstoffe aufs Bestimmteste von den mit ihnen zuweilen zusammengeworfenen Farbstoffen des Ovarium (Hämatoidin, Hämolutidin) dem Eigelb und dem Lutein, von denen keiner sich ähnlich verhält. Es wurde auch gefunden, dass Bilirubin in Chloroform gelöst am Licht bei Ausschluss des Sauerstoffs in Biliverdin übergeht, während die genannten Farbstoffe sich unter gleichen Umständen entfärben.

Mylius.

**Ueber einige Veränderungen des Citronensaftes und über die Bestimmung seines Handelswerthes** von J. Macagno (*Gazz. chim.* XI, 443 — 451). Statt den Citronensaft zur Bestimmung der darin enthaltenen Citronensäure zu titriren wird empfohlen, nach Warrington ihn mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, kochend mit Chlorcalcium zu fällen, den Niederschlag abzufiltriren, das Filtrat zu concentriren und nochmals heiss zu filtriren. Den niedergefallenen citronensauren Kalk muss man schnell mit wenig heissem Wasser waschen. Durch diesen Process erhält man bei frischem Saft Resultate, welche nahezu mit denen der Titration übereinstimmen. Auch solcher Saft, welcher einer rein alkoholischen Gährung unterworfen worden ist, verhält sich beiden Processen gegenüber gleich. Bei längerer Gährung aber bilden sich Fettsäuren auf Kosten der Citronensäure, wodurch der Betrag an Säure gegenüber dem Titrationsverfahren erhalten bleibt, während sich bei dem Verfahren von Warrington ein bedeutend geringerer Gehalt an Citronensäure herausstellt. Andererseits findet man bei Saft, welcher frisch über freiem Feuer concentrirt ist, mehr Citronensäure nach Warrington als durch Titration. Einen Verlust an Citronensäure erleiden auch die Citronen beim Faulen.

Mylius.

**Ueber ein angebliches Reagens zur Unterscheidung von Ptomainen und Pflanzenalkaloiden** von P. Spica (*Gazz. chim.* XI, 486). Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass Kaliumferricyanid nicht geeignet ist, wie Brouardel und Bontmy behaupten (*diese Berichte* XIV, 1293), Ptomaine von Pflanzenalkaloiden zu unterscheiden, weil von den letztern eine grosse Anzahl das Reagens ebensowohl reducirt, wie die Ptomaine.

Mylius.



**Chemische Untersuchungen über die Ablagerungen vulkanischer Tuffe in der Nachbarschaft von Salerno** von L. Ricciardi (*Gazz. chim.* XI, 480 — 488).

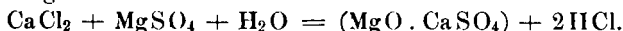
Mylius.

**Neue Methode der Bestimmung von Gyps (Kaliumsulfat, Schwefelsäure) im Wein** von E. Houdard (*Bull. soc. chim.* 36, 546—547) besteht darin, dass man 5 Portionen Wein jede zu 5 cem abmisst und die erste mit 0.5, die zweite mit 1, die dritte mit 1.5, die vierte mit 2, die fünfte mit 2,5 cem. Titerflüssigkeit (14 g Chlorbaryum und 50 cem Salzsäure im Liter enthaltend) versetzt, welche pro 10 cem 0.1 g Kaliumsalz zu fällen vermag. (vergl. Marty, *Monit. scient.* (3) 7, 990). Nach dem Erwärmen wird jede der Flüssigkeiten für sich filtrirt und zu jedem Filtrat ein Tropfen Titerflüssigkeit gesetzt: Wenn dabei nun z. B. im Filtrat von No. 2, nicht mehr, aber im Filtrat von No. 3 noch eine Trübung erfolgt, so liegt also der Kaliumsulfatgehalt zwischen 2 und 3 g, d. h. er beträgt rund 2.5 g im Liter.

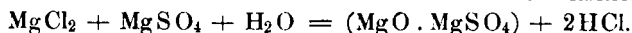
Gabriel.

### 53. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

G. Eschelmann in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Salzsäure aus Chlorcalcium und Chlormagnesium. (D. P. 17058 vom 17. Juli 1881.) Beim Erhitzen von Chlorcalcium mit Magnesiumsulfat bei Gegenwart von Wasser bildet sich ein basisches Calciummagnesiumsulfat und Salzsäure:



Die genannten Stoffe werden gemahlen, gemischt und mit Wasser zu einem Brei angemacht und dann mässiger Glühhitze ausgesetzt. — Man kann zu diesem Verfahren auch Chlormagnesium und Magnesiumsulfat oder Chlormagnesium und Calciumsulfat anwenden. Dagegen findet zwischen Chlorcalcium und Calciumsulfat keine Reaktion statt.



Der basische Rückstand kann infolge seines Magnesiagehaltes zum Freimachen des Ammoniaks aus den Salmiaklaugen der Ammoniak-sodafabrikation benutzt werden. Es bildet sich dann wieder neutrales Calcium- bzw. Magnesiumsulfat und Chlorcalcium, welche Mischung einfach eingedampft und wieder erhitzt zu werden braucht, um wieder eine entsprechende Menge Salzsäure zu liefern. — Das basische Magnesiumsulfat kann auch durch Kochen mit Wasser in Magnesiumsulfat und Magnesia zerlegt werden.

Max Sprenger in Berlin. Fabrikation von Magnesia und Kalium- oder Natriumsulfat. (Engl. P. 728 v. 19. Februar 1881.)